ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HEIDE-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MARKE-Bonn, MEISSNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. VAN W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIEBERSCHAU-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, TRIEL-Marburg, TUSANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

150. BAND, 5./6. HEFT

MIT 40 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1930

Printed in Germany

Inhalt.

M. Le Blanc und *J. Quarendt*, Auflösungsversuche an *NaCl*-Mischkristallen in Pyridin sowie Kristallstrukturen dieser Mischkristalle mittels Röntgenstrahlen. (Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.) (Eingegangen am 25. 7. 30) 331

E. Lange und *J. Monheim*, Verdünnungswärmen bzw. Lösungswärmen von KNO_3, KCl, KBF und $CaSO_4$ in großer Verdünnung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 8. 30) 349

P. P. Kossakewitsch und *N. S. Kossakewitsch*, Über die Kapillaraktivität organischer Substanzen in wässerigen Salzlösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 7. 30) 370

Josef Hellata und *August Matschke*, Die Kinetik der Permanganatreduktion durch Formaldehyd in neutraler Lösung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 30) 381

Mary Thalinger und *M. Volmer*, Untersuchungen an der Platin-Wasserstoffelektrode. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 30) 401

Ernst Cohen, Die Metastabilität der Materie und unsere sogenannten physikalisch-chemischen Konstanten. (Eingegangen am 15. 8. 30) 416

R. Durstein, *A. Frumkin* und *D. Lasarewitsch*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. IV. Über die Adsorption von Säuren durch entgaste und durch wasserstoffbeladene Kohle. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 30) 431

S. A. Schischakow und *R. L. Müller*, Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern. System $B_2O_3 + Na_2O$. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 7. 30) 439

Bücherschau.

W. N. Ipatiew, Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von N. Orlow und A. Petrow 476

K. Ludwig, Reduktionstabellen für Heizwerte und Volumen von Gasen 476

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I. Chemische Methoden. Teil II, zweite Hälfte, Heft 5, Halogenlieder, von Hugo Bauer 476

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

H. Gerding, Elektrochemische Untersuchungen an Aluminium und Legierungen von Aluminium mit Quecksilber. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 30.)

Albert Wassermann, Hydratationswärme und Energieinhalt der cis- und trans-Cyclohexan-1; 2-dicarbonsäure und der primären Ionen. (Eingegangen am 23. 9. 30.)

H. v. Wartenberg und *G. Krause*, Die Hydrierungswärme von Acetylen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 30.)

H. v. Wartenberg und *H. Wirth*, Die Bildungswärme von Kupferchlorür und -chlorid. (Eingegangen am 29. 9. 30.)

F. Paneth und *Wm. D. Urry*, Helium-Untersuchungen. VIII. Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 30.)

F. Paneth und *Wm. D. Urry*, Helium-Untersuchungen. IX. Über den Heliumgehalt im Eisen und in den akzessorischen Bestandteilen von Eisenmeteoriten sowie in irdischen Metallen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 30.)

N. A. Puschin und *J. I. Bilowski*, Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten? (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 30.)

Auflösungsversuche an *NaCl—AgCl*-Mischkristallen in Pyridin sowie Kristallanalysen dieser Mischkristalle mittels Röntgenstrahlen.

Von

M. Le Blanc und J. Quenstädt.

Nebst einem Vorwort von M. Le Blanc.

(Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln.)

(Eingegangen am 25. 7. 30.)

Nach Berichtigung einiger Behauptungen von Tammann werden die Resultate von Auflösungsversuchen an *(Ag—Na)Cl*-Mischkristallen in Pyridin sowie röntgenographischer Untersuchungen mitgeteilt, die zur Prüfung der Tammannschen Theorie der normalen Verteilung und des Vorhandenseins scharfer Resistenzgrenzen angestellt wurden.

Nach Tammann[1]) soll sich in einem Mischkristall bei genügend langem Tempern der Zustand der „normalen" Verteilung herstellen, der dann gegeben ist, wenn die beiden Atomarten derart verteilt sind, dass sie bei bestmöglicher Durchmischung zugleich den Symmetrieforderungen des Gitters genügen. Die „normale" Verteilung soll bei allen Temperaturen die absolut stabile Verteilungsart sein. Aus dieser Theorie der „normalen" Verteilung zog Tammann den Schluss, dass bei binären Mischkristallen mit einfachen oder flächenzentrierten Würfelgittern scharfe Resistenzgrenzen gegenüber chemischen Angriffen vorhanden sein müssen, die bei Molenbrüchen liegen, die Vielfache von $^1/_8$ sind. Voraussetzung dabei ist, dass der eine Bestandteil leicht angreifbar, der andere praktisch unangreifbar ist. Als Beweise für die Richtigkeit seiner Schlüsse führt er einmal die Resultate eigener Auflösungsversuche an Legierungen von *Au—Ag*, *Au—Cu* an und sodann die Ergebnisse, die K. W. Schmidt[2]) bei seinen auf Tammanns Veranlassung ausgeführten Versuchen an den Mischkristallen von *(Ag, Na)Cl* erhalten hat.

Eine eingehende Nachprüfung der Tammannschen Theorie der „normalen" Verteilung und der daraus gezogenen Folgerungen am System *Au—Cu* unter Benutzung von Salpetersäure als Lösungs-

---

[1]) Tammann, Z. anorg. Ch. **107**, 1. 1919. [2]) K. W. Schmidt, Dissertation Göttingen 1917.

mittel und unter Heranziehung von Röntgenuntersuchungen führte M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold[1]) zu dem Schlusse, dass die Theorie der „normalen" Verteilung nicht haltbar ist, da keine der Röntgenlinien aufgefunden werden kann, die bei Herstellung der normalen Verteilung auftreten müssen. Auch die Lage der Resistenzgrenze entsprach nicht der Tammannschen Theorie. Schliesslich wurden neue wichtige Gesichtspunkte für die Beziehungen zwischen den Resistenzgrenzen und dem Feinbau der *Cu—Au*-Legierungen aufgestellt. Vorher waren schon die Schmidtschen Versuche von M. Le Blanc und A. Rössler[2]) in viel ausgedehnterem Mass wiederholt worden. Ihre Ergebnisse widersprachen den Folgerungen, die Tammann aus den Schmidtschen Versuchen gezogen hatte. Weder waren überhaupt scharfe Resistenzgrenzen bei diesem System beim Angriff durch Wasser festzustellen, noch lagen die Grenzen für grössere Resistenz gerade bei $^5/_8$ und $^6/_8$ Mol *AgCl*. Röntgenuntersuchungen, die von H. Broomé[3]) mit diesem System angestellt wurden, liessen keine nach der Theorie der „normalen" Verteilung zu erwartende Röntgenlinie erkennen.

Auf diese zuletzt erwähnten Untersuchungen hat Herr Tammann ohne Beibringung neuen experimentellen Materials eine Entgegnung[4]) veröffentlicht, deren Unrichtigkeiten nicht unwidersprochen bleiben dürfen. Auf S. 78 letzter Abschnitt schreibt er: „Herr Le Blanc verfährt allerdings anders. Bei einer kritischen Besprechung der Schmidtschen Arbeit macht er auf die grossen Abweichungen der einzelnen Extraktionswerte durch eine besondere Fig. 1 aufmerksam, die Bestimmungen von Herrn Rössler mittelt er, um glatte Kurven (Fig. 9) zu erhalten." In diesem Satz wird der nicht leichte Vorwurf erhoben, dass wir das Vergleichsverfahren auf einer für uns unerlaubt günstigen Basis durchgeführt haben. Freilich sehen unsere glatten Kurven ganz anders aus wie das Streufeld der Schmidtschen Bestimmungen und dabei haben wir von den Schmidtschen Werten nur die günstigsten genommen. Um unsere Kurven zu erhalten, haben wir nichts weiter nötig gehabt, als unsere sämtlichen Messergebnisse (erhalten nach 180 Stunden: Kurve *Ia* und *Ib*, bzw. nach 8 Monaten: Kurve *II*,

---

[1]) M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold, Ann. Physik (4) **86**, 929. 1928. Siehe auch Ann. Physik (5) **1**, 309, 318. 1929. [2]) M. Le Blanc und A. Rössler, Z. anorg. Ch. **143**, 1. 1925. [3]) H. Broomé, Z. anorg. Ch. **143**, 60. 1925. [4]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **143**, 76. 1925.

Versuchstabellen 6 bis 39 und Tabelle 55) zur Darstellung zu bringen, soweit dies überhaupt im Rahmen der Figur möglich war. Eine „Mittelung" ist selbstverständlich niemals vorgenommen worden.

Weiterhin sagt TAMMANN auf S. 79: „Den verschiedenen a-Werten für 0·755 *AgCl* sind die Korngrössen der extrahierten Pulver in 0·001 mm beigeschrieben. Zwischen 60 und 25 μ ist ein Einfluss der Korngrösse nicht zu erkennen. Die Bestimmungen von RÖSSLER zeigen also Abweichungen voneinander, die auf Inhomogenität der extrahierten Pulver wie bei SCHMIDT zurückzuführen sind. Auch in dieser Hinsicht besteht ein wesentlicher Unterschied in den Resultaten von SCHMIDT und RÖSSLER nicht."

Auch zu diesem Ausspruch hätte TAMMANN nicht kommen können, wenn er unsere Arbeit sorgfältiger gelesen hätte. Wir haben gar keine Korngrösse 60 μ untersucht, sondern wir haben, wie auf S. 38 und 41 unserer Arbeit angegeben ist, zur Untersuchung des Einflusses feinster Teilchen einen Anteil, der durch die Müllergaze Nr. 25, mittlere Maschenweite 55 μ ging, so verwandt, wie er anfiel, d. h. ohne die feinsten Anteile durch engwebige Leinwand herauszuholen. Diesen Anteil der gepulverten Schmelze R_4 haben wir, um jedes Missverständnis auszuschliessen, mit < 60 μ bezeichnet; es bedeutet dies eben, dass die Korngrösse nur nach oben begrenzt ist. Dieser Anteil enthielt also feinere Teilchen als 10 μ, wie ausdrücklich bemerkt ist, also auch kleinere als der zwischen den nach unten und oben definierten Korngrössen 10 bis 40 μ, d. h. im Mittel bei 25 μ gelegene Anteil. Es besteht demnach bei unseren getemperten Schmelzen keine Unstimmigkeit bezüglich des Einflusses der Korngrösse.

Wenn Herr TAMMANN schliesslich die Meinung durchblicken lässt, dass die Arbeit von LE BLANC und RÖSSLER experimentell eigentlich nichts Neues gebracht habe, so entspricht dies dem wirklichen Sachverhalt keineswegs, der folgender ist: Die Ergebnisse der SCHMIDTschen Arbeit hatte TAMMANN als einen Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie hingestellt. Eine Durchsicht der SCHMIDTschen Originalarbeit liess uns erkennen, dass die Versuchsergebnisse infolge der Anwendung unzulänglicher Analysen- und Untersuchungsmethoden (gelegentliches Umschütteln bei Auflösungsversuchen!) mit erheblichen Unsicherheiten behaftet waren und keine so bündige Deutung erlaubten, wie sie Herr TAMMANN gab. Diese Deutung konnte zwar eine richtige Auslegung fehlerhafter Versuchsergebnisse sein, aber der Sachverhalt konnte auch anders liegen. Es wurde uns klar, dass nur Versuche,

die mit grösster Sorgfalt und unter Vermeidung aller erdenklichen Fehlerquellen angestellt werden, hier eine Entscheidung bringen können. Daraufhin wurde die Arbeit unternommen, und ich darf wohl behaupten, dass die von Herrn Rössler durchgeführten Experimente geradezu ein Muster an Präzision darstellen[1]). Erst durch diese Resultate bekam man sicheren Boden unter die Füsse. Sie zeigten in Gemeinschaft mit der Röntgenuntersuchung von Broomé klar, dass das Verhalten des Systems (*Na, Ag*)*Cl*-Mischkristalle im Gegensatz zu der Annahme Tammanns keine Stütze für seine Theorie bildet[2]).

Am Schluss seiner Entgegnung meint Herr Tammann, dass bei hinreichender Homogenisierung sich die Einwirkungsgrenze von $^6/_8$ Mol *AgCl* ergeben wird, fügt dann aber überraschenderweise hinzu, dass er das System (*Na, Ag*)*Cl* für ganz ungeeignet halte, um zu entscheiden, bei welchem Molenbruch sie liege. Früher hat er es für geeignet gehalten, denn er hat doch aus den Schmidtschen Versuchen an diesem System für seine Theorie günstige Schlüsse gezogen.

Auf andere Einwendungen von Tammann wird in der nachstehenden Arbeit eingegangen werden, die einen weiteren und, wie ich hoffe, abschliessenden Beitrag zu dem angeschnittenen Problem des Verhaltens der (*Na, Ag*)*Cl*-Mischkristalle bringt.

I. Auflösungsversuche an *NaCl—AgCl*-Mischkristallen in Pyridin.

a) Einleitung und Vorversuche.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt im Anschluss an die Le Blanc-Rösslersche Arbeit (loc. cit.). Es handelt sich hierbei um eine nochmalige Prüfung des $^n/_8$ Mol-Gesetzes von Tammann. Es sollte festgestellt werden, ob etwa von einer strengen Gültigkeit des Tammannschen $^n/_8$ Mol-Gesetzes gesprochen werden darf für den Fall, dass auf die *NaCl—AgCl*-Mischkristalle ein chemisches Agens einwirkt, das das *AgCl* angreift, das *NaCl* dagegen unverändert lässt. Das *NaCl* sollte also die Rolle des unangreifbaren und schützenden Bestandteils übernehmen. Die Resistenzgrenzen waren der Tammannschen Annahme entsprechend bei Mischkristallen mit einem Gehalt von $^5/_8$ und $^6/_8$ Mol *NaCl* zu erwarten. Tammann sagt in seiner Entgegnung (loc. cit.) bei der Erörterung der Resistenzgrenzen des

[1]) Vgl. die eingehende Fehlerkritik in der Leipziger Dissertation 1925.

[2]) Dass der Nutzen unserer Arbeit auch von anderer Seite anerkannt wird, beweist z. B. die ausführliche Besprechung durch W. Eitel (Naturw. **1925**, 582 bis 585).

Systems *NaCl—AgCl*, es sei für die Theorie von untergeordneter Bedeutung, ob die Grenze, von der aus das Extraktionsmittel die Gesamtmenge des angreifbaren Bestandteils entferne, gerade bei $^5/_8$ Mol des schützenden Bestandteils liege; es komme vielmehr auf die möglichst genaue Festlegung der Einwirkungsgrenze $^6/_8$ Mol an, wenn man das $^n/_8$ Mol-Gesetz prüfen wolle. Im Anschluss an diese Auffassung legte man in der vorliegenden Arbeit das Schwergewicht auf die Ermittlung der Grenze $^6/_8$ Mol *NaCl*, führte deshalb entsprechende Untersuchungen für die $^5/_8$ Mol-Grenze nur aus, soweit es in Rücksicht auf den Überblick erforderlich erschien.

Durch orientierende Vorversuche wurde festgestellt, dass Pyridin als Lösungsmittel für Auflösungsversuche an *NaCl—AgCl*-Mischkristallen in dem erwähnten Sinne geeignet ist. Es löst *AgCl* in einer zu diesen Versuchszwecken hinreichenden Menge; *NaCl* wird praktisch nicht gelöst. Die Auflösungsversuche an *NaCl—AgCl*-Mischkristallen in Pyridin mussten also Rechenschaft geben können über die Schutzwirkung des *NaCl* in dem System *NaCl—AgCl*.

Die Mehrzahl der Auflösungsversuche wurde mit getemperten Schmelzen angestellt. Die getemperten Stücke waren klar und durchsichtig, allerdings vielfach von Rissen durchsetzt. Ungetemperte Schmelzen wurden nur in wenigen Fällen zu Vergleichszwecken verwendet, da durch die Arbeit von Le Blanc-Rössler quantitativ festgestellt worden ist, inwieweit überhaupt erst durch das Tempern eine Erhöhung der Homogenität der in Frage kommenden Mischkristalle zu erreichen ist. Möglichst vollkommene Homogenität der Mischkristalle ist aber die Vorbedingung für die Anwendbarkeit des $^n/_8$ Mol-Gesetzes. Für den Fall, dass durch diese Versuche das Tammannsche $^n/_8$ Mol-Gesetz sich nicht bestätigen liesse, sollte geprüft werden, ob beim Tempern der Mischkristalle unter Druck eine grössere Homogenität der „Kristallitenkonglomerate" zu erzielen sei als beim Tempern ohne Pressung, und ob diese grössere, womöglich vollkommene Homogenität des Systems in einer absoluten Resistenz der Mischkristalle mit einem Gehalt von mindestens $^6/_8$ Mol *AgCl* bei der Einwirkung von Wasser bzw. mit einem Mindestgehalt von $^6/_8$ Mol *NaCl* bei der Einwirkung von Pyridin zur Erscheinung käme.

Tammann wandte gegen die Le Blanc-Rösslerschen Versuche ein, dass die *NaCl—AgCl*-Mischkristallreihe zur Prüfung des $^n/_8$ Mol-Gesetzes nicht zu empfehlen sei: Bei längerer Einwirkungsdauer des Wassers erfolge eine Abgabe von *AgCl* und *NaCl*, da „durch Tem-

peraturschwankungen *AgCl* in Lösung gehe und beim Sinken der Temperatur sich an anderen Stellen abscheide". Der Einwand kann als durchschlagend nicht erachtet werden, da (Tabellen von Landolt-Börnstein) die Änderung der Löslichkeit von *AgCl* in Wasser für ein Temperaturintervall von 0·1° C und für eine Lösungsmenge von 50 g nur etwa $\frac{1}{3 \cdot 10^6}$ g beträgt, und da ferner die bei den Le Blanc-Rösslerschen Versuchen in Betracht kommenden Mengen einer ganz anderen Grössenordnung zugehören. Dazu kommt noch, dass der Grad der bei kleinen Temperaturschwankungen möglicherweise vorübergehend eintretenden Übersättigung nur sehr gering sein kann. Für Pyridin als Lösungsmittel ist die Sachlage noch günstiger, denn *NaCl* wird von Pyridin bei der Versuchstemperatur praktisch überhaupt nicht gelöst. Trotzdem hielt man streng auf gleichmässige Temperatur des Thermostaten, in dem die Auflösungsversuche vorgenommen wurden. Die Schwankungen bewegten sich innerhalb weniger Hundertstel Grad.

Es sollten ferner einige Kristallanalysen durch Röntgenstrahlenaufnahmen gemacht werden zur Beantwortung der Frage, ob bei den zu den Auflösungsversuchen verwendeten Mischkristallen eine „normale" Atomverteilung anzunehmen wäre, die sich durch besondere Linien kund tun müsste. Solche Linien sind bis jetzt weder bei Mischkristallen von Salzen nach den röntgenographischen Untersuchungen von Broomé (loc. cit.), noch bei metallischen Mischkristallen nach den genauen Messungen und Erörterungen von M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold festgestellt worden (loc. cit.).

Es wurden nach Möglichkeit die von Le Blanc-Rössler angegebenen Arbeitsbedingungen eingehalten, damit eine Vergleichung der Resultate beider Arbeiten leichter durchführbar wäre. Vor allem wurde auch dem Einfluss der Korngrösse Rechnung getragen. Um die Versuche zeitlich messend zu verfolgen, setzte man eine genau abgewogene Menge des vorher analysierten Mischkristallpulvers von bestimmter Korngrösse dem Angriff einer ebenfalls genau bekannten Menge einer mit *NaCl* gesättigten Pyridinlösung aus. Dies geschah zum Teil direkt im Leitfähigkeitsgefäss, das im Thermostaten rotierte; es sollte hierdurch eine beschleunigte Auflösung erreicht werden. Die in Lösung gehende *AgCl*-Menge wurde durch Messung des Leitvermögens der Lösung bestimmt. Da aber bei dem langsamen Schütteln der Leitfähigkeitsgefässe im Thermostaten die Auflösungsgeschwindigkeit des *AgCl* im Pyridin immer noch sehr gering war, so

wurde bei einer Anzahl von Versuchen die Extraktion des Mischkristallpulvers in kleinen braunen Flaschen vorgenommen, die bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine in horizontaler Richtung kräftig hin und her bewegt wurden. Es wurde eine Anzahl gleichartiger Präparate angesetzt. Diesen entnahm man nach verschieden langer Einwirkungsdauer des Pyridins Proben, deren Leitfähigkeit gemessen wurde. Derartige Versuche wurden in den Sommermonaten ausgeführt, in denen die Temperaturschwankungen des Zimmers gering waren. Auf strengere Einhaltung der Temperatur musste hierbei notgedrungen verzichtet werden, eben im Interesse einer durch das Schütteln zu erzielenden beträchtlichen Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit. Doch konnte dieser Umstand der nicht ganz gleichmässigen Wärme im Hinblick auf die praktische Unlösbarkeit des *NaCl* im Pyridin von keinem Nachteil sein. Als Beispiel für die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit sei angeführt, dass bei Auflösung von *AgCl* in Pyridin (100 g) bis zur Sättigung, sowohl bei Verwendung eines Überschusses an *AgCl* als auch beim Einwägen der gerade erforderlichen Menge beim Rotieren der Gefässe im Thermostaten 3 bis 4 Tage vergingen, ehe die Sättigung an *AgCl* erreicht wurde, während dasselbe Ergebnis bei den gleichen Mengen auf der Schüttelmaschine in 6 bis 8 Stunden erzielt werden konnte.

Um Fehler möglichst auszuschalten, die ihre Ursache in Unreinheiten der Ausgangsstoffe oder Unzuverlässigkeit der Messmethoden zu haben pflegen, wurde auf die Reinigung der Chemikalien wie auf die Handhabung und Überwachung der Messgeräte besondere Sorgfalt verwandt.

b) Versuchseinrichtungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden zunächst nach der üblichen Methode von Kohlrausch ausgeführt. Da aber wegen der verhältnismässig hohen Widerstände der *AgCl*-Pyridinlösungen mit einem kleinen Induktorium die erstrebte Genauigkeit nicht zu erzielen war, wurde mit kleinen Modifikationen die von Ulich angegebene Abänderung dieser Methode angewandt[1]), die die exakte Messung von bedeutend höheren Widerständen gestattete.

Die Herstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe wurde, soweit sie gemeinsam waren, nach den Angaben von Le Blanc-Rössler ausgeführt. Besondere Schwierigkeiten verursachte die Reinigung des

[1]) Z. physikal. Ch. **115**, 377 ff. 1925.

Pyridins. Es sollte empirisch eine Tabelle aufgestellt werden über die Abhängigkeit des Leitvermögens einer mit *NaCl* gesättigten Pyridinlösung von der *AgCl*-Konzentration. Diese Tabelle sollte benutzt werden, um aus den bei den Auflösungsversuchen gemessenen Leitfähigkeitswerten auf die Menge des vom Pyridin gelösten *AgCl* zu schliessen. Für die Herstellung der *AgCl*-Lösungen wurde zunächst ein technisches Präparat „Pyridin purum" von der Firma de Haën verwendet. Dieses in einer Zinkkanne gelieferte Pyridin war deutlich gelb gefärbt. Da es sich aber nur um Vergleichsversuche handeln sollte, und da ein grösserer Vorrat des erwähnten Pyridins zur Verfügung stand, wurden die Versuche mit diesem Pyridin ausgeführt. Letzteres unterwarf man nur einer einmaligen Destillation zur Befreiung von den gröbsten Verunreinigungen. Es ergab sich ein farbloses Destillat, das zwischen etwa 95 und 125° C überging. Darauf wurden verschiedene genau abgewogene Mengen von *AgCl* (etwa 0·007 bis 1·08 g) in kleinen braunen Flaschen, die mit Chromschwefelsäure gereinigt und im Trockenschrank bei etwa 130° C getrocknet worden waren, mit etwa 100 g Pyridin zusammengebracht. Das Pyridin war vorher mit *NaCl* gesättigt worden, von dem, wie schon erwähnt, keine wägbaren Mengen in Lösung gingen. Die Flaschen wurden nun in der von Le Blanc-Rössler beschriebenen Weise gegen das Eindringen von Thermostatenwasser geschützt und in den Thermostaten eingesetzt, wo sie rotierten, bis sich das *AgCl* im Pyridin aufgelöst hatte. Als Thermostat diente der schon von Le Blanc-Rössler benutzte 400 Liter fassende Kupferbehälter mit Schaufelrührung, an dessen Achse die zu schüttelnden Gefässe befestigt wurden. Die Temperatur des Thermostaten hielt man durch zwei elektrische Heizkörper, erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme eines elektrischen Tauchsieders auf 25° C. Von den *AgCl*-Pyridinlösungen brachte man 30 bis 50 g lediglich zur Messung je in ein entsprechend grosses Leitfähigkeitsgefäss. Nach Temperaturausgleich wurde die Leitfähigkeit dieser Lösungen gemessen; die so erhaltenen Werte stellte man in einer Tabelle zusammen. Bei Wiederholung der Versuchsreihe ergaben sich Werte, die etwa 3% höher waren, als die vorher ermittelten. Eine dritte Versuchsreihe lieferte Ergebnisse, die tiefer lagen. Binnen einer Reihe von Tagen hatte sich das Pyridin in der Vorratsflasche von neuem gelb gefärbt. Es musste angenommen werden, dass in dem Pyridin Veränderungen vor sich gingen, die die Leitfähigkeit der *AgCl*-Pyridinlösungen beeinflussten, wenn auch keine Regelmässigkeit in den Ab-

weichungen der Leitfähigkeitswerte voneinander festzustellen war. Es wurde nun eine umständliche Reinigung des Pyridins vorgenommen, auch ein reineres Präparat bezogen. Alle diese Massnahmen sowie auch der Ersatz der platinierten Platinelektroden durch blanke blieben wirkungslos: konstante reproduzierbare Leitfähigkeitswerte konnten nicht erhalten werden.

Endlich zeigte sich der nach aller Vermutung wirkliche Fehler: Unter der Einwirkung des Pyridins löste sich im Flascheninneren das Glas. Dieser Missstand fand dadurch Abhilfe, dass man die Flaschen, in denen die Auflösung des *AgCl* im Pyridin vorgenommen wurde, einer rund $^1/_2$stündigen Einwirkung durch Wasserdampf aussetzte. Die ausgedämpften Flaschen brachte man je auf eine Nacht in einen evakuierten Exsiccator und wiederholte diese Behandlung vor jedem neuen Einbringen von Pyridinlösung. Der Sicherheit wegen wurden die Leitfähigkeitsgefässe dem gleichen Verfahren unterworfen. Der Erfolg dieser Behandlung bestand darin, dass das Glas gegen die auflösende Einwirkung des Pyridins geschützt war. Das ergab sich aus den nunmehr bis auf wenige Promille übereinstimmenden Werten für das spezifische Leitvermögen der *AgCl*-Pyridinlösungen. Die Werte sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Bei diesen Auflösungsversuchen wurden die Mischkristallsubstanz und das Lösungsmittel nach Gewicht festgestellt. Als Konzentrationseinheit galt, wie bei Le Blanc-Rössler angegeben, die Konzentration

$$\frac{\text{Milliäquivalentgewicht}}{\text{1000 g Lösungsmittel}}.$$

Entsprechend wurde auch die Leitfähigkeit der *AgCl*-Pyridinlösungen bei 25° C in Abhängigkeit von der Konzentration nach Gewicht experimentell bestimmt.

Tabelle 1. Abhängigkeit des Leitvermögens einer mit *NaCl* gesättigten Pyridinlösung von der *AgCl*-Konzentration. c = Konzentration in Milliäquivalenten pro 1000 g Lösungsmittel. k = spezifisches Leitvermögen.

c	$k \cdot 10^8$	c	$k \cdot 10^8$	c	$k \cdot 10^8$
0·496	123·0	5·108	966·3	$27·92_6$	3471
0·992	232·2	6·248	1128	$31·25_8$	3756
1·691	388·5	8·421	1417	$48·23_3$	5098
2·524	549·3	$11·82_6$	1873	$64·71_6$	6322
3·574	727·6	$16·37_8$	2412	$75·34_4$	7100

c) Die (*Na*, *Ag*)*Cl*-Schmelzen.

Für die Gewinnung der Mischkristalle aus der flüssigen Schmelze kam nur das Verfahren der Herstellung „abgeschreckter" Schmelzen in Betracht[1]):

„Das Zusammenschmelzen wurde im Platintiegel vorgenommen. Die flüssige Schmelze wurde mit raschem Guss in eine eisgekühlte Platinschale von grosser Masse überführt und durch sofortiges Umschwenken der Schale zu fast augenblicklicher Erstarrung gebracht."

Das Tempern der Schmelzen erfolgte ebenfalls nach Le Blanc-Rössler. Zum Tempern unter Druck wurde eine eigens für diese Versuche hergestellte Apparatur verwendet: Ein an der Basis geschlossener starkwandiger, stählerner Hohlzylinder, dessen Innenwandung etwa in halber Höhe mit Platinblech ausgekleidet war, diente zur Aufnahme des zu tempernden Präparats. Das Pulver füllte den ausgekleideten Teil des Zylinders etwa zur Hälfte. Die Masse wurde durch einen Stempel zusammengepresst. Zwischen der Masse und dem Stempel lag eine Schutzdecke aus Platinblech. Die Belastung des Stempels betrug etwa 10 Atm. Diese unter Druck getemperten Schmelzen zeichneten sich vor den nicht unter Druck getemperten in der Le Blanc-Rösslerschen Arbeit des näheren beschriebenen Schmelzen dadurch aus, dass sie keine Risse wahrnehmen liessen.

Die Analyse der Schmelzen erfolgte durch Bestimmung des *AgCl*-Gehalts. Das *Ag* wurde aus einer stark ammoniakalischen Lösung elektrolytisch abgeschieden. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Für die Bezeichnung der Schmelzen bildeten die in der Le Blanc-Rösslerschen Arbeit gemachten Angaben die Norm. Zur Kontrolle der Leitfähigkeitsmethode analysierte man in einigen Fällen die *AgCl*-Pyridinlösung wie folgt: Sofort nach Beendigung der Leitfähigkeitsmessungen filtrierte man die Lösung durch einen kleinen Büchner-Trichter mit Glassinterplatte. Der Rückstand wurde mit kleinen Mengen der mit *NaCl* gesättigten Pyridinlösung wiederholt ausgewaschen. Man verdünnte darauf die *AgCl*-Pyridinlösung mit destilliertem Wasser und fällte das *AgCl* in der Hitze durch Zugabe verdünnter frisch destillierter Salpetersäure. Nach mehrstündigem Stehen wurde das *AgCl* abfiltriert, sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen, in 8 bis 10 cm^3 frisch destilliertem

[1]) Siehe Le Blanc und Rössler, loc. cit.

Ammoniak von der Dichte 0·91 gelöst und unter Zugabe von 3 bis 5 g Ammoniumnitrat bei einer Spannung von 1 bis 1·3 Volt und einer Stromstärke von höchstens 1 Amp. elektrolysiert.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Schmelzen.

Bezeichnung der Schmelze	Analysenergebnisse in Gewichtsproz. *AgCl*	Mittelwert	
		Gewichtsproz. *AgCl*	Molproz. *AgCl*
E	80·82 n. K. G. 80·84 n. K. G.	80·83	63·24
K	61·86 n. K. G. 61·90 n. K. G.	61·88	39·84
L	59·24 grobkörnig 59·27 n. K. G.	59·25	37·22
M_1	56·95 n. K. G. 56·96 $< 55\ \mu$	56·96	35·06
M_3	52·74 n. K. G. 52·73 n. K. G.	52·73	31·27
R_1	45·03 n. K. G. 44·98 n. K. G.	45·01	25·03
R_2	44·82 n. K. G. 44·77 $< 55\ \mu$ 44·80 grobkörnig	44·80	24·87
R_3	44·13 n. K. G. 44·18 n. K. G.	44·15	24·38
T	34·73 n. K. G. 34·72 $< 55\ \mu$	34·73	17·83
V	18·25 n. K. G. 18·30 n. K. G.	18·28	8·36
X	84·42 n. K. G. 84·47 120—180 μ	84·45	68·87
Y	91·53 n. K. G. 91·62 n. K. G.	91·58	81·63

n. K. G. = normale Korngrösse, d. h. 120 bis 205 μ.

d) Die endgültigen Auflösungsversuche bei einer bestimmten Korngrösse.

Auch für die Ausführung der Auflösungsversuche legte man die Methode Le Blanc-Rössler zugrunde. Die Ergebnisse dieser Versuche an Schmelzen verschiedener Zusammensetzung und Vorbehandlung sind in den Tabellen 3 bis 29 zusammengestellt. Es umfassen die Tabellen 3 bis 15 die Resultate der Auflösungsversuche an nicht getemperten sowie an getemperten Schmelzen. Die Korngrösse ist hier überall die normale, d. h. sie beträgt im Mittel etwa 160 μ (120

bis 205 μ). Die Tabellen 16 bis 23 liefern die Versuchsdaten über den Einfluss der Korngrösse, während die Tabellen 24 bis 29 über den Einfluss des Temperns unter Druck Aufschluss geben. Zu jeder Tabelle ist vermerkt, ob der betreffende Auflösungsvorgang sich in dem im Thermostaten rotierenden Leitfähigkeitsgefäss oder in einer durch die Schüttelmaschine bewegten Flasche vollzog. Den Abkürzungen in den Tabellen und Figuren kommen die nachstehend angegebenen Bedeutungen zu:

t = Zeit in Stunden,
k = gemessene Leitfähigkeit,
c = jeweils erreichte $AgCl$-Konzentration,
p = gelöstes $AgCl$ in Gewichtsprozenten der ursprünglich vorhandenen Menge,
Endkonzentration = die Konzentration, die sich eingestellt haben würde, wenn alles $AgCl$ der eingewogenen Substanz in Lösung gegangen wäre.

A. Extraktion durch Pyridin.

a) Ungetemperte Schmelzen. Korngrösse 120 bis 205 μ.

Tabelle 3. Schmelze K: Schüttelmaschine. $AgCl$-Gehalt: 39·84 Molproz. Endkonzentration: 28·96 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	2088	13·64	47·1
24	2307	15·49	53·5
73	2596	18·39	63·5
125	2791	20·51	70·8
190	2893	21·62	74·7
225	2957	22·32	77·1

Tabelle 4. Schmelze M_1: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 35·06 Molproz. Endkonzentration: 48·17 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	2098	13·73	28·5
21	2223	14·78	30·7
57	2372	16·04	33·3
85	2452	16·81	34·9
160	2517	17·52	36·4
240	2558	17·97	37·3

Durch Analyse gefunden 36·8%.

Tabelle 5. Schmelze R_3: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 24·38 Molproz. Endkonzentration: 56·42 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	813·2	4·124	7·31
12·5	1080	5·910	10·5
44·5	1401	8·301	14·7
85	1612	9·877	17·5
140	1737	10·81	19·2
232·5	1931	12·32	21·8

b) Getemperte Schmelzen.

1. Konstante Korngrösse 120 bis 205 μ.

Tabelle 6. Schmelze *E*: Schüttelmaschine. *AgCl*-Gehalt: 63·24 Molproz. Gekörnt 6 Wochen getempert. Endkonzentration: 24·56 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
2	2853	21·19	86·3
23	3012	22·92	93·3
45	3077	23·63	96·2
70·5	3112	24·01	97·8
118	3123	24·13	98·3
178	3128	24·19	98·5
259	3137	24·29	98·9
320	3152	24·45	99·6
428·5	3161	24·55	99·9

Tabelle 7. Schmelze *K*: Schüttelmaschine. *AgCl*-Gehalt: 39·84 Molproz. Gekörnt 6 Wochen getempert. Endkonzentration: 32·18 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
2	2724	19·78	61·5
23	2973	22·50	69·9
70·5	3354	26·65	82·8
118	3647	29·98	93·2
178	3694	30·53	94·9
259	3759	31·30	97·3
320	3772	31·46	97·8
428·5	3778	31·54	98·0
504	3789	31·68	98·5
613	3801	31·83	98·9

Tabelle 8. Schmelze *L*: Schüttelmaschine. *AgCl*-Gehalt: 37·22 Molproz. Gekörnt 5 Wochen getempert. Endkonzentration: 64·78 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
2·5	202	0·855	1·3
20·5	1070	5·840	9·0
54	1788	11·19	17·3
103	2389	16·18	25·0
150·5	2855	21·21	32·7
198	3425	27·43	42·4
258	3791	31·70	48·9
339	4213	37·04	57·2
400	4452	40·06	61·8
508·5	4778	44·19	68·2
584	4895	45·67	70·5
693	5018	47·23	72·9

Tabelle 9. Schmelze M_1: Thermostat. *AgCl*-Gehalt: 35·06 Molproz. Gekörnt 40 Tage getempert. Endkonzentration: 46·24 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	32·2	0·127	0·275
21·5	243·1	1·041	2·25
69	474·2	2·135	4·62
90·5	548·0	2·517	5·44
116	611·5	2·890	6·25
190·5	760·3	3·784	8·18
312	994·7	5·308	11·5
402·25	1158	6·474	14·0
476	1276	7·361	15·9
524	1355	7·955	17·2
643	1449	8·660	18·7
761	1798	11·27	24·4

Die Analyse ergab 24·3%.

Tabelle 10. Schmelze M_3: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 31·27 Molproz. Gekörnt 40 Tage getempert. Endkonzentration: 58·27 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	18·2	0·073	0·125
21·5	224·1	0·955	1·64
45	299·2	1·292	2·22
69	326·3	1·413	2·43
90·5	337·6	1·463	2·51
116	347·2	1·509	2·59
190·5	389·0	1·694	2·91
312	449·1	2·005	3·44
402·25	516·8	2·356	4·04
476	563·2	2·606	4·47
524	586·9	2·745	4·71
643	671·7	3·245	5·57
761	760·5	3·785	6·50

Tabelle 11. Schmelze R_1: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 25·03 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentration: 73·97 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
3·25	57·6	0·232	0·31
13·5	163·2	0·679	0·92
24·5	220·0	0·937	1·27
45	273·9	1·179	1·59
71	321·6	1·391	1·88
123·5	332·1	1·439	1·95
238	354·5	1·539	2·08
324	417·4	1·841	2·49
601	500·6	2·272	3·07
698	535·1	2·450	3·31
773	568·3	2·636	3·56
835	606·0	2·858	3·86
954	645·1	3·088	4·17

Tabelle 12. Schmelze R_2: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 24·87 Molproz. 3 Monate im Stück getempert. Endkonzentration: 68·95 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
3·25	57·2	0·231	0·335
24·5	180·7	0·758	1·10
71	269·6	1·159	1·68
123·5	282·4	1·216	1·76
238	296·3	1·279	1·85
324	353·9	1·541	2·23
601	392·2	1·710	2·48
698	424·1	1·875	2·72
773	445·9	1·988	2·88
835	468·7	2·107	3·06

Tabelle 13. Schmelze R_3: Thermostat. $AgCl$-Gehalt: 24·38 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentration: 70·04 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
10·5	58·4	0·236	0·34
24·5	81·1	0·327	0·47
49	110·0	0·444	0·63
71	112·3	0·453	0·65
123·5	114·1	0·460	0·66
238	164·2	0·683	0·98
324	196·4	0·829	1·18
601	316·9	1·371	1·96
698	381·1	1·658	2·37
773	424·2	1·876	2·68
835	443·1	1·974	2·82

Tabelle 14. Schmelze *T*; Thermostat. *AgCl*-Gehalt: 17·83 Molproz. Gekörnt 36 Tage getempert. Endkonzentration: 62·94 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	77·9	0·314	0·50
5	95·2	0·384	0·61
28	142·1	0·583	0·93
51·5	159·9	0·664	1·06
76	178·8	0·750	1·19
146	204·9	0·868	1·38
170	214·0	0·909	1·44
216	230·3	0·983	1·56
288	255·8	1·097	1·74
360	262·0	1·125	1·79

Tabelle 15. Schmelze *V*: Thermostat. *AgCl*-Gehalt: 8·36 Molproz. 36 Tage im Stück getempert. Endkonzentration: 68·03 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1·5	22·1	0·089	0·13
6	25·0	0·101	0·15
28	62·2	0·251	0·37
51·5	77·5	0·313	0·46
76	80·9	0·326	0·48
146	107·8	0·435	0·64
170	116·1	0·468	0·69
216	133·9	0·546	0·80
288	142·7	0·585	0·86
360	154·1	0·637	0·94

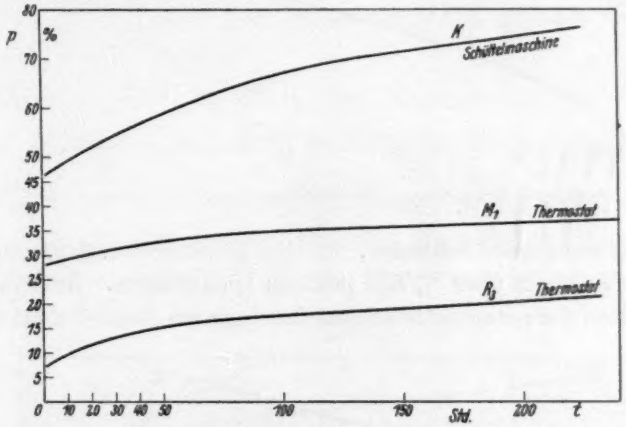


Fig. 1. Ungetemperte Schmelzen. Korngrösse 120—205 μ.

Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, dass die p, t-Kurven der nicht getemperten Schmelzen den gleichen Charakter haben wie die Kurven, die von LE BLANC-RÖSSLER bei der Extraktion ungetemperter Schmelzen durch Wasser erhalten worden waren:

„Steiler Anstieg, dann bald einsetzende Abflachung zu fast linearem Verlauf."

Aus der Zusammensetzung der Schmelzen bestimmt sich auch hier die Lage der p, t-Kurven: Mit steigendem *NaCl*-Gehalt der Schmelzen nimmt p ab.

Die getemperten Schmelzen geben ein wesentlich anderes Bild:

Die p, t-Kurve der getemperten Schmelze K (Fig. 2) mit einem $NaCl$-Gehalt unter $^5/_8$ Mol liegt oberhalb der entsprechenden Kurve

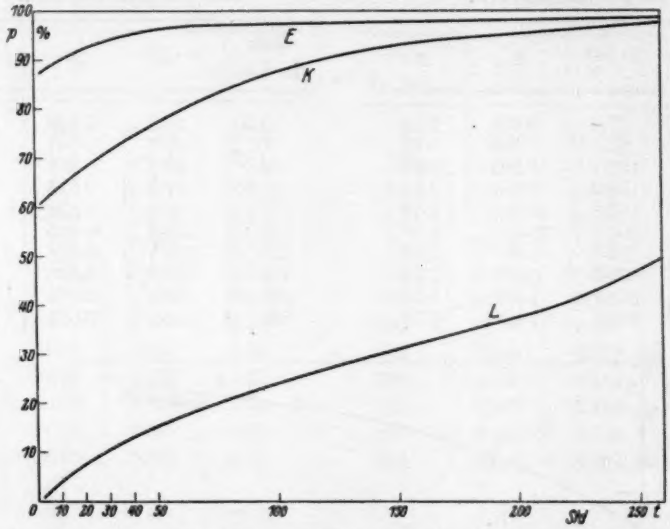


Fig. 2. Getemperte Schmelzen. Schüttelmaschine. Korngrösse 120—205 μ.

der nicht getemperten Schmelze. Für die getemperten Schmelzen mit einem $NaCl$-Gehalt über $^5/_8$ Mol gilt das Umgekehrte. Auffallend ist das Verhalten der getemperten Schmelze L, deren $NaCl$-Gehalt nahezu

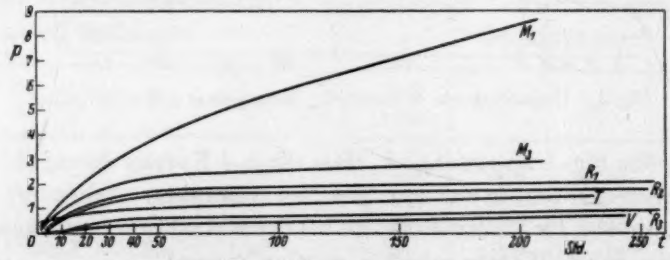


Fig. 3. Getemperte Schmelzen. Thermostat. Korngrösse 120—205 μ.

$^5/_8$ Mol beträgt. Die p, t-Kurve dieser Schmelze zeigt deutlich S-Form. Die gleiche Kurvenform wurde von Le Blanc-Rössler bei der Extraktion der Schmelze L mit 62·93 Molproz. $AgCl$ durch Wasser erhalten. Eine Zufälligkeit dürfte ausgeschlossen sein; vielmehr wird

die Erklärung in der Anordnung der Atome bzw. Ionen und dem von ihr abhängigen Eindringungsvermögen des Lösungsmittels zu suchen sein. Aus der Fig. 3, deren Ordinaten, verglichen mit denen in Fig. 1 und 2, in fünffach vergrössertem Massstab eingetragen sind, ergibt sich, dass ebenso wie bei der Extraktion durch Wasser die Kurven sich nicht überschneiden, mit Ausnahme eines Falles, der die Schmelze T betrifft. Auffällig ist hierbei, dass die p, t-Kurve der völlig resistent sein sollenden Schmelze T oberhalb der Kurve der Schmelze R_3 verläuft, die einen geringeren, allerdings noch $^6/_8$ Mol übersteigenden Gehalt an *NaCl* aufweist. Diese Umstellung ist vielleicht durch die verschiedene Vorbehandlung beider Schmelzen zu erklären: Die Schmelze R_3 wurde 3 Monate getempert, die Schmelze T nur 36 Tage. Die Schmelze R_3 wäre dann durch das längere Tempern etwas resistenter geworden als die Schmelze T.

Ein Endpunkt für die Auflösung war auch bei den Pyridinversuchen gleichwie bei den Wasserversuchen niemals festzustellen trotz langer Versuchsdauer.

e) Der Einfluss der Korngrösse.

Die Ergebnisse der Versuche über den Einfluss der Korngrösse sind in den Tabellen 16 bis 23 sowie in den Fig. 4 und 5 niedergelegt. Zum Aussieben der gepulverten Mischkristallsubstanzen wurden Müllergazen von den in den Tabellen angegebenen Maschenweiten

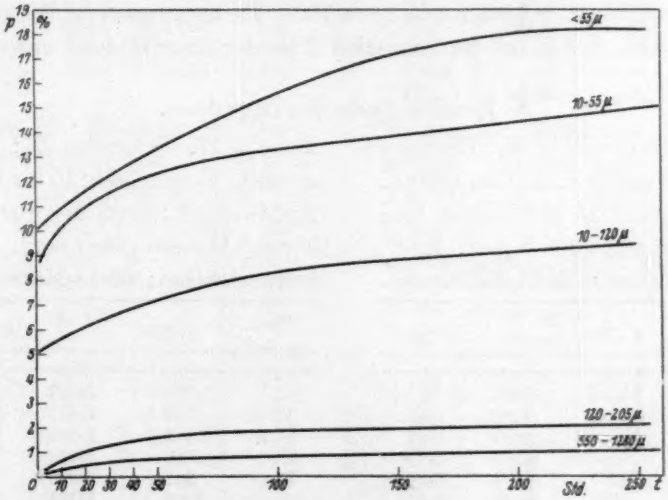


Fig. 4. Einfluss der Korngrösse. Schmelze R_1. Thermostat.

verwendet. Es wurde der Einfluss der Korngrösse auf die Geschwindigkeit der Auflösung bei den getemperten Schmelzen R_1 und T untersucht. Dabei zeigte sich, dass p mit abnehmender Korngrösse wächst, ein Resultat, das nach den Ergebnissen der Le Blanc-Rössler-schen Arbeit zu erwarten war. Auch auf die Form der p, t-Kurven ist die Korngrösse von Einfluss: Je kleiner das Korn, desto steiler

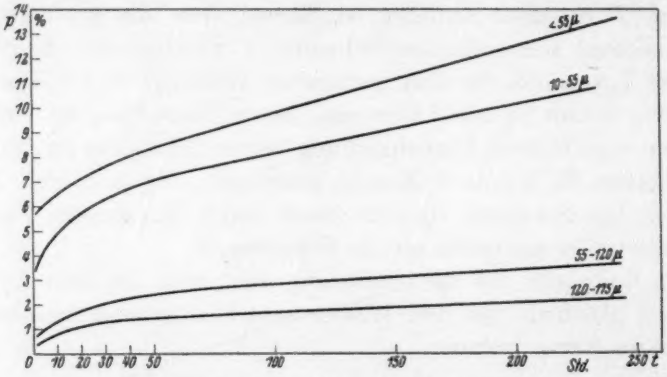


Fig. 5. Einfluss der Korngrösse. Schmelze T. Thermostat.

ist anfangs die Steigung der p, t-Kurve. Der Einfluss der Korngrösse ist so stark, dass, wenn das Korn $< 55\,\mu$ ist, bei der resistent sein sollenden Schmelze R_1 noch eine Auflösung von über 18% in etwa 250 Stunden stattfindet, während bei der gewöhnlich benutzten Korngrösse von etwa 160 μ die herausgelöste Menge nur 2% beträgt. Selbst bei der Schmelze T ist der Angriff nicht wesentlich geringer.

2. Wechselnde Korngrösse.

Tabelle 16. Schmelze R_1: Thermostat. Korngrösse: 550 bis 1280 μ. *AgCl*-Gehalt: 25·03 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentration: 73·58 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
3·25	27·8	0·112	0·15
13·25	74·2	0·299	0·41
25	103·5	0·417	0·57
44·5	127·4	0·516	0·70
70·5	144·9	0·595	0·81
123	152·3	0·629	0·86
237	190·8	0·804	1·09

Tabelle 17. Schmelze R_1: Thermostat. Korngrösse: 10 bis 120 μ. *AgCl*-Gehalt: 25·03 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentration: 62·18 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	661·8	3·187	5·13
13·75	736·5	3·631	5·84
24·5	782·8	3·929	6·32
50	869·5	4·486	7·21
71	917·2	4·792	7·71
123	1004	5·374	8·64
238	1069	5·832	9·38

Tabelle 18. Schmelze R_1: Thermostat. Korngrösse: 10 bis 55 μ. *AgCl*-Gehalt: 25·03 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentration: 70·94 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1·5	1118	6·178	8·71
13	1285	7·428	10·5
24·5	1358	7·977	11·2
45	1441	8·600	12·1
71	1517	9·168	12·9
123·5	1579	9·631	13·6
238	1714	10·64	15·0

Durch Analyse gefunden: 14·96%.

Tabelle 19. Schmelze R_1: Thermostat. Korngrösse: < 55 μ. *AgCl*-Konzentration: 25·03 Molproz. Gekörnt 3 Monate getempert. Endkonzentr.: 75·21 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
0·75	1309	7·609	10·1
13·5	1405	8·331	11·1
24·5	1491	8·974	11·9
45	1612	9·877	13·1
71	1751	10·92	14·5
123	1957	12·54	16·7
238	2122	13·93	18·5

Durch Analyse gefunden: 18·23%.

Tabelle 20. Schmelze T: Thermostat. Korngrösse: 120 bis 175 μ. *AgCl*-Gehalt: 17·83 Molproz. Gekörnt 36 Tage getempert. Endkonzentration: 76·60 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
2	74·2	0·299	0·39
6·5	139·6	0·570	0·78
18·5	202·7	0·858	1·12
40	246·7	1·057	1·38
90·5	294·8	1·272	1·66
140·5	334·2	1·448	1·89
216	375·3	1·632	2·13

Tabelle 21. Schmelze T: Thermostat. Korngrösse: 55 bis 120 μ. *AgCl*-Gehalt: 17·83 Molproz. Gekörnt 36 Tage getempert. Endkonzentration: 71·29 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1·5	126·3	0·511	0·72
6	177·2	0·742	1·04
22·5	313·1	1·354	1·90
51	400·8	1·755	2·46
76	438·5	1·950	2·74
146	487·2	2·202	3·09
170·5	491·8	2·226	3·12
217	549·3	2·524	3·54

Tabelle 22. Schmelze T: Thermostat. Korngrösse: 10 bis 55 μ. *AgCl*-Gehalt: 17·83 Molproz. Gekörnt 36 Tage getempert. Endkonzentration: 59·77 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	443·8	1·978	3·31
6	576·1	2·682	4·49
27·5	750·5	3·721	6·23
51	834	4·258	7·12
76	887	4·598	7·69
146	1011	5·423	9·07
216	1124	6·220	10·4

Tabelle 23. Schmelze T: Thermostat. Korngrösse: < 55 μ. *AgCl*-Gehalt: 17·83 Molproz. Gekörnt 36 Tage getempert. Endkonzentration: 62·29 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^8$	c	p
1	714·4	3·496	5·61
6	761·9	3·794	6·09
28	904·1	4·708	7·56
51	986·8	5·253	8·43
76	1056	5·740	9·22
146	1217	6·917	11·1
215·5	1364	8·022	12·9

Durch Analyse ergaben sich 12·85%.

f) Der Einfluss des Temperns unter Druck.

Zu den Versuchen über den Einfluss des Druckes verwendete man Mischkristalle mit einem grösseren Molgehalt an $AgCl$ und demgemäss eine mit $AgCl$ gesättigte wässerige Lösung als Extraktionsmittel. Vor-

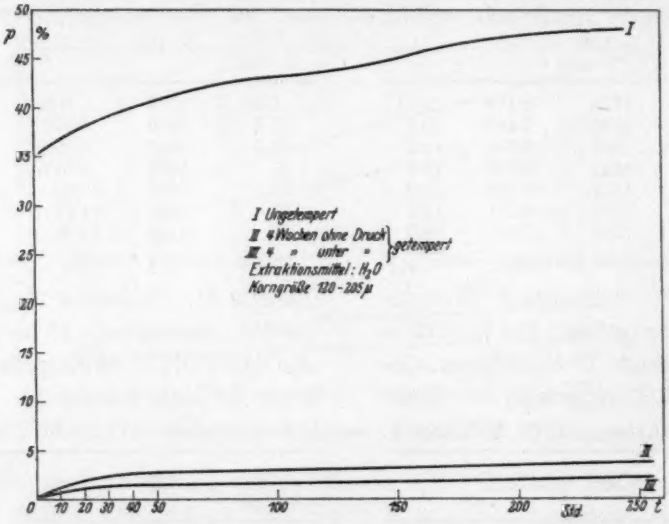


Fig. 6. Einfluss des Druckes. Schmelze X. Thermostat.

läufige Röntgenstrahlenaufnahmen hatten nämlich den Anschein erweckt, als ob bei Mischkristallen mit einem grösseren Molgehalt an $NaCl$ Entmischung eintrete. Später stellte sich heraus, dass diese An-

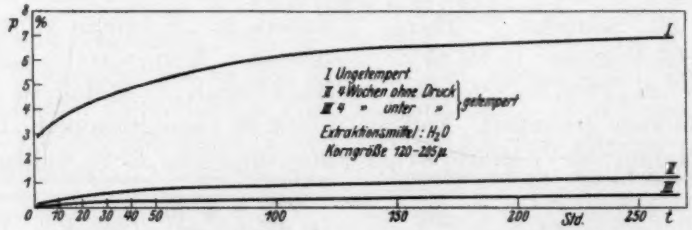


Fig. 7. Einfluss des Druckes. Schmelze Y. Thermostat.

nahme irrig war. Man hätte also die Druckversuche ebensogut an Mischkristallen mit einem $NaCl$-Überschuss und sonach mit Pyridin als Lösungsmittel ausführen können. Da es aber nach den sonst gewonnenen Resultaten gleichgültig war, ob das eine oder das andere

Verfahren angewandt wurde, beliess man es bei den hier ausgeführten Versuchen an Mischkristallen mit einem grösseren Molgehalt an *AgCl*. In den Tabellen 24 bis 29 sowie in den Fig. 6 und 7 sind die Ergebnisse dargestellt, aus denen der Einfluss des Druckes beim Tempern ersichtlich ist.

B. Extraktion durch Wasser. Korngrösse 120—205 μ.

Einfluss des Druckes.

Zu den Tabellen 24 bis 26 gehört ein *AgCl*-Gehalt von 68·87, zu den Tabellen 27 bis 29 ein solcher von 81·63 Molproz.

Tabelle 24. Schmelze *X*: Thermostat. Ungetempert. Endkonzentration *NaCl*: 28·32 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
4	1182	9·995	35·3
22	1242	10·50	37·1
92	1331	11·29	39·8
119	1386	11·77	41·6
171	1420	12·07	42·6
229	1449	12·33	43·5
300	1501	12·79	45·2
381	1570	13·40	47·3
445	1594	13·62	48·1
480	1598	13·65	48·2

Tabelle 25. Schmelze *X*: Thermostat. Gekörnt 4 Wochen getempert. Endkonzentration *NaCl*: 44·82 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
1·5	15·18	0·123	0·28
22	86·90	0·702	1·57
72	144·6	1·172	2·62
121	145·7	1·182	2·64
173	154·2	1·252	2·79
352	176·3	1·435	3·20
480	215·7	1·761	3·93

Tabelle 26. Schmelze *X*: Thermostat. Gekörnt 4 Wochen unter Druck getempert. Endkonzentration *NaCl*: 52·38 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
3·5	12·47	0·101	0·19
22	62·53	0·505	0·96
71	95·51	0·772	1·47
122	100·1	0·809	1·54
172	105·2	0·850	1·62
350	122·8	0·992	1·89
480	149·1	1·210	2·31

Tabelle 27. Schmelze *Y*: Thermostat. Ungetempert. Endkonzentration: 36·17 Milliäquiv. *NaCl*.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
1	126·4	1·022	2·83
25·5	195·2	1·591	4·40
72·5	253·3	2·075	5·74
95	272·5	2·237	6·19
140	288·7	2·373	6·56
260·5	301·5	2·481	6·86

Tabelle 28. Schmelze *Y*: Thermostat. Gekörnt 4 Wochen getempert. Endkonzentration *NaCl*: 42·38 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
1·5	9·8	0·079	0·19
23·5	28·1	0·217	0·51
72	43·5	0·351	0·83
99	47·8	0·386	0·91
145	51·6	0·417	0·98
260	64·7	0·523	1·23

Tabelle 29. Schmelze *Y*: Thermostat. Gekörnt 4 Wochen unter Druck getempert. Endkonzentration *NaCl*: 45·72 Milliäquiv.

Zeit in Std.	$k \cdot 10^6$	c	p
1	5·3	0·043	0·09
24	17·7	0·144	0·32
72·5	19·4	0·157	0·34
99	20·7	0·167	0·37
145	24·1	0·195	0·43
260	29·2	0·236	0·52

Die Schmelze *X* mit einem Gehalt von etwa $^{5·5}/_8$ Mol *AgCl* gehört ihrer Zusammensetzung nach in das Gebiet der partiellen Schutzwirkung. Von der Schmelze *Y* mit einem *AgCl*-Gehalt von etwa $^{6·5}/_8$ Mol wird von TAMMANN vollständige Resistenz erwartet. Aus den Versuchen geht hervor, dass durch das Tempern unter Druck die Resistenz beider Schmelzen wohl erhöht wird, dass aber von einer vollständigen Unangreifbarkeit bei der Schmelze *Y* nicht die Rede sein kann, denn nach 260stündigem Einwirken des Lösungsmittels lassen sich selbst bei normaler Korngrösse noch Lösungsvorgänge deutlich feststellen. Kleinere Korngrössen, insbesondere solche $< 55\,\mu$ würden nach den gemachten Erfahrungen in der angewandten Versuchszeit eine erheblich grössere Auflösung ergeben haben.

g) Schlussfolgerungen.

Der Einfluss des Temperns macht sich bei der Extraktion der (*Na*, *Ag*)*Cl*-Schmelzen durch Pyridin in der gleichen Weise geltend, wie bei der Extraktion der Schmelzen mit entsprechendem *AgCl*-Gehalt durch Wasser. Die Schmelze *K* mit einem Gehalt von weniger als $^5/_8$ Mol *NaCl* gibt nach dem Tempern das *AgCl* leichter an das Pyridin ab als vorher. Die Schmelzen mit einem *NaCl*-Gehalt von mehr als $^5/_8$ Mol werden durch das Tempern resistenter, und zwar in um so stärkerem Mass, je höher der *NaCl*-Gehalt steigt. Aber weder bei einem *NaCl*-Gehalt von $^6/_8$ Mol, noch bei einem solchen höheren Grades sind die Schmelzen vollkommen unangreifbar, wie es doch vom $^n/_8$ Mol-Gesetz verlangt wird. Die von LE BLANC-RÖSSLER gemachten

Beobachtungen über die Abweichungen vom $^{n}/_{8}$ Mol-Gesetz gelten in dem gleichen Umfang von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit: Bei Verkürzung der Einwirkungszeit des Pyridins nähern sich die Schmelzen mit einem Gehalt von $^{6}/_{8}$ Mol *NaCl* und darüber dem Wert $p = 0$; gleichzeitig entfernen sich aber die Schmelzen mit einem Gehalt von weniger als $^{5}/_{8}$ Mol *NaCl* vom Wert $p = 100$. Die ausgeführten Versuche lassen nicht auf das Vorhandensein scharfer Einwirkungsgrenzen der *(Na, Ag)Cl*-Mischkristalle gegenüber Pyridin schliessen. Es erfolgt ein allmählicher Übergang von den angreifbaren zu den resistenteren Schmelzen. Schon bei der Schmelze *L* macht sich eine starke Verzögerung in der Auflösungsgeschwindigkeit geltend, obwohl sie ihrer Zusammensetzung nach zu den Mischkristallen gehört, denen, wie die Tammannsche Theorie besagt, „in wenigen Stunden" die Gesamtmenge des löslichen Bestandteils entzogen wird. Andererseits zeigt sich selbst die unter Druck getemperte Schmelze *Y* mit einem *AgCl*-Gehalt von etwa $^{6{\cdot}5}/_{8}$ Mol der Einwirkung von Wasser gegenüber keineswegs unangreifbar.

Besonders lehrreich ist der Vergleich der Schmelzen *X* und *Y* nach dem Tempern ohne und unter Druck. Die erstere soll nur partielle Schutzwirkung zeigen, letztere völlig unangreifbar sein (Fig. 6 und 7). Bei den Versuchen ohne Druck sind die Extraktionswerte nach 260 Stunden 3·01 (interpoliert) bzw. 1·24, unter erhöhtem Druck 1·76 (interpoliert) bzw. 0·51. Der Druck beim Tempern hat beide Schmelzen resistenter gemacht, die Schmelze *Y* im Verhältnis etwas mehr. Aber auf den Gedanken würde beim Vergleich der Zahlen oder Kurven wohl niemand kommen, dass es sich hier um zwei Schmelzen handelt, von denen die eine ihrer Zusammensetzung nach erheblich über, die andere erheblich unter einer Resistenzgrenze liegen soll.

II. Kristallanalysen einiger Mischkristalle der Zusammensetzung $^{n}/_{8}$ Mol *AgCl* $^{(8-n)}/_{8}$ Mol *NaCl* mittels Röntgenstrahlen.

Die vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen von Mischkristallen des Systems *(Na, Ag)Cl* wurden nach der Methode von Debye und Scherrer im Mineralogischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt[1]).

[1]) Wir möchten nicht unterlassen, den Herren Prof. Schiebold und Dr. Henschel für ihre dauernde Unterstützung und Beratung herzlich zu danken.

Es sollte geprüft werden, ob es sich bei den in Frage kommenden Schmelzprodukten um Mischkristalle handle, oder ob nur eine Verwachsung, bestehend aus dünnen Schichten der beiden Komponenten, vorhanden sei. Eine Verwachsung müsste sich röntgenographisch durch Superposition der Spektren beider Bestandteile, d. h. dadurch zu erkennen geben, dass sich die Interferenzlinien sowohl von *NaCl* als auch von *AgCl* zeigen. Wenn aber Mischkristalle vorlägen, so würde im Falle eines homogenen Mischkristalls ein einfaches Interferenzliniensystem zu erwarten sein, dagegen im Falle einer Zusammensetzung des Schmelzprodukts aus Mischkristallen von wechselnder Zusammensetzung Vervielfachung bzw. Verbreiterung der Linien. Das Linienspektrum eines homogenen Mischkristalls wird bei statistisch ungeordneter Atomverteilung der Struktur der beiden reinen Komponenten entsprechen, bei „normaler" Verteilung soll es nach Tammann eine Anzahl neuer Linien aufweisen[1]). Ausserdem wäre im Falle eines homogenen Mischkristalls zu prüfen, ob die Lage der Linien dem Vegardschen Additivgesetz entspricht. Das Vegardsche Gesetz besagt, dass sich die Gitterkonstante des Mischkristalls aus den Gitterkonstanten der Komponenten unter Berücksichtigung von deren Molprozentgehalt additiv berechnen lässt.

Dass sich, wie von Tammann[2]) vermutet worden ist, durch die Röntgenstrahlenuntersuchungen eine geordnete Verteilung der Atome im Raumgitter nicht feststellen lassen sollte, ist unseres Erachtens durch die Berechnungen M. v. Laues[3]) sowie durch die Überlegungen von Fräulein Broomé (loc. cit.) widerlegt worden. Tammann stützt seine Annahme darauf, dass infolge der stets vorhandenen kleinen Abweichungen von der vollständigen Ordnung die für die normale Verteilung charakteristischen Interferenzen sehr schwach werden und sich auslöschen könnten, so dass trotz ihres Fehlens die normale Verteilung sich eingestellt haben könnte. Aus den oben angeführten Berechnungen und Überlegungen ergibt sich jedoch, dass schon erhebliche Abweichungen von der „normalen" Verteilung vorhanden sein müssen, ehe durch sie die Beobachtbarkeit der Tammannschen Linien in Frage gestellt werden könnte.

Zu den Aufnahmen fand eine zylindrische Aluminiumkamera mit einem Filmdurchmesser von 99·7 mm Verwendung. Als Strahlung

---

[1]) Siehe auch die Erörterungen von Broomé, loc. cit. [2]) Tammann, Ann. Physik 75, 212ff. 1924. [3]) M. v. Laue, Ann. Physik 78, 167ff. 1925.

diente Kupferstrahlung. Die Wellenlängen des benutzten Röntgenlichts nahm man wie folgt an: $CuK_\alpha = 1{\cdot}537$ Å, $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å. Im übrigen war die Ausführung des Experiments folgende: Die fein gepulverten Kristalle wurden mittels eines Drahtes in äusserst dünnwandige Glasröhrchen von durchschnittlich 1 mm Durchmesser gestopft, und nachdem die Röhrchen zugeschmolzen worden waren, einer etwa 3stündigen Belichtung bei etwa 7·5 Milliamp. und 40 Kilovolt ausgesetzt.

Um einen genauen Vergleich zwischen den Interferenzlinien der Schmelzprodukte und dem Spektrum der reinen Komponenten zu ermöglichen, wurden folgende beiden Wege eingeschlagen: In dem einen Falle stellte man von jeder Substanz einen Film für sich her; im anderen Falle brachte man je ein Schmelzprodukt und eine Komponentensubstanz gleichzeitig auf einen und denselben Film. Im letzterwähnten Falle füllte man das Glasröhrchen in zwei Schichten, zu unterst die Komponentensubstanz, zu oberst das Schmelzprodukt. Beide Substanzen hielt man durch eine Zwischenschicht von Glaspulver auseinander. Ausserdem brachte man in der Kamera nach Art eines Zwischenbodens eine in der Mitte durchbohrte kreisförmige Scheibe aus Isoliermaterial von etwa 0·4 mm Dicke an. Durch die Bohröffnung führte man senkrecht zur Scheibe das gefüllte Röhrchen. Die Scheibe umfasste das Röhrchen in der Weise, dass die Schmelzproduktschicht oberhalb, die Komponentenschicht unterhalb der Platte lag. Durch die Einfügung der Trennungsplatte sollte verhindert werden, dass die von der einen Substanz ausgehenden sekundären Röntgenstrahlen auf die für die andere Substanz vorgesehene Filmhälfte kämen. Das letztbeschriebene Verfahren, wonach zwei Liniensysteme auf den gleichen Film gebracht wurden, hat eine Reihe Vorteile vor dem anderen: Wenn es, wie in den gegebenen Fällen, darauf ankommt, dass das Verhältnis zweier oder mehrerer Liniensysteme zueinander der Wirklichkeit vollkommen entsprechend wiedergegeben wird, so kann das nur erreicht werden, wenn Identität aller Versuchsbedingungen vorliegt. Die Voraussetzung wird notwendigerweise erfüllt, wenn „gleichzeitige" Aufnahme der Systeme in dem oben dargelegten Sinne erfolgt; sie kann aber schwerlich bei Einzelaufnahmen erfüllt werden. Hiernach erschien es geboten, dass man die anfänglich im Wege der Einzelaufnahmen angestellten Versuche mittels „gleichzeitiger" Aufnahme wiederholte.

Es wurden folgende Aufnahmen dieser Art gemacht:

1. *AgCl* chemisch rein gegen *NaCl* chemisch rein.
2. *(Na, Ag)Cl*-Schmelze: $^6/_8$ Mol *NaCl*, $^2/_8$ Mol *AgCl* gegen *NaCl* chemisch rein.
3. *(Na, Ag)Cl*-Schmelze: $^5/_8$ Mol *NaCl*, $^3/_8$ Mol *AgCl* gegen *NaCl* chemisch rein.
4. *(Na, Ag)Cl*-Schmelze: $^{6.5}/_8$ Mol *AgCl*, $^{1.5}/_8$ Mol *NaCl* gegen *AgCl* chemisch rein.
5. *(Na, Ag)Cl*-Schmelze: $^{6.5}/_8$ Mol *AgCl*, $^{1.5}/_8$ Mol *NaCl* gegen mechanisches Gemenge derselben Zusammensetzung.
6. Wiederholung der Aufnahme 2 } nachdem die Präparate
7. Wiederholung der Aufnahme 3 } etwa 6 Wochen gelegen
8. Wiederholung der Aufnahme 4 } hatten.

Zu den Aufnahmen 6, 7 und 8 entschlossen wir uns, um festzustellen, ob zufolge der langen Lagerung der Präparate Entmischung eingetreten sei. Es ergab sich indessen, dass röntgenographisch keine Veränderung der Präparate nachweisbar war, die Diagramme mit den Aufnahmen 2, 3 und 4 also vollkommen übereinstimmten. (Die Mitteilung der Ergebnisse der früher gemachten Einzelaufnahmen kann übergangen werden.) Diese Ergebnisse waren insofern von Bedeutung als sie zeigten, dass während der Dauer der Auflösungsversuche keine Änderung der Bodenkörper vor sich gegangen war.

Die zu den Aufnahmen 2 und 3 verwendeten Schmelzprodukte wurden 4 Wochen lang ohne Druck, die zu Ziffer 4 und 5 verwendeten 4 Wochen unter Druck getempert bei einer Temperatur von etwa 20° unter dem Schmelzpunkt der Mischung, sie wurden genau so behandelt wie die zu den Auflösungsversuchen verwendeten Schmelzen. Sämtliche Präparate kühlte man nach dem Tempern stufenweise ab. Das geschah in der von TAMMANN[1]) geäusserten Annahme, dass dadurch die Abweichungen von der „normalen" Verteilung erheblich verkleinert werden könnten. Die Röntgenaufnahme erfolgte stets an dem Tage, an dem das Präparat dem elektrischen Ofen entnommen worden war. Es sollte hierdurch Strukturänderungen vorgebeugt werden, die eventuell infolge von Entmischung bei kürzerem oder längerem Liegen eintreten könnten, aber wie oben schon gesagt, tatsächlich nicht eingetreten sind.

---

[1]) TAMMANN, Ann. Physik 75, 212ff. 1924.

Keine der hergestellten und hier wiedergegebenen acht Aufnahmen weist Verdoppelungen oder Verbreiterungen der Linien im Vergleich zu der einen Komponente auf. Es zeigen sich vielmehr absolut scharfe Interferenzen, die dem flächenzentrierten Gitter vom *NaCl*-Typus genau so entsprechen, wie etwa die Linien vom *NaCl* und vom *AgCl*. Folglich hat man es mit einer homogenen Phase zu tun. Da man chemisch eine Mischung von *NaCl* und *AgCl* hat, muss ein homogener Mischkristall vorliegen. Was die Lage der Linien betrifft, so ergibt sich, ausweislich der Photographien, dass sämtliche Mischkristalldiagramme auf Gitterkonstantenwerte führen, die zwischen denen von *AgCl* und *NaCl* liegen. Diese Werte folgen ziemlich exakt dem VEGARDschen Additivgesetz, was sich aus den Tabellen und Fig. 8 ergibt.

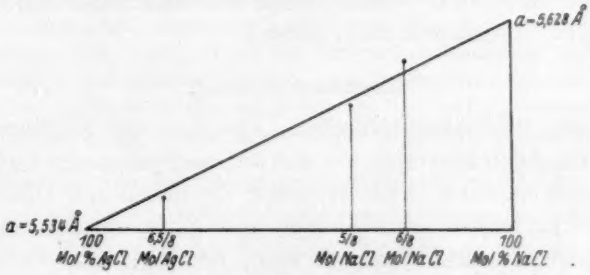


Fig. 8. VEGARDsches Additivgesetz.

Aus dem schon oben erwähnten Befund, dass die Mischkristalldiagramme nur die Linien des normalen flächenzentrierten *NaCl*- bzw. *AgCl*-Gitters aufweisen, erhellt, dass röntgenographisch infolge des Fehlens der TAMMANNschen Überstrukturlinien eine „normale" Verteilung der Atome im Mischkristall nicht feststellbar ist.

Die Beantwortung der Fragen, derentwegen die röntgenographischen Untersuchungen ausgeführt wurden, ergibt sich rein visuell aus den Photographien. Nur um die Gitterkonstanten der Mischkristalle auch zahlenmässig zu fixieren, und so ihre Einfügung in das VEGARDsche Additivgesetz zu übersehen, erfolgte eine Ausmessung der wichtigsten und bestdefinierten Linien der Diagramme[1]).

Zur Aufnahme 1, die die Spektren der beiden reinen Komponenten darstellt, ist zu bemerken, dass hier die Trennung der beiden

[1]) Da die Wiedergabe der vielen Tabellen in dieser Zeitschrift zu viel Raum beanspruchen würde, so seien die Interessenten ihretwegen auf die Dissertation (Leipzig 1930) verwiesen.

Liniensysteme nicht ganz gelungen ist: Es zeigen sich neben den *AgCl*-Linien Andeutungen der *NaCl*-Linien. Eine Beeinträchtigung des Versuchsergebnisses ist hierin jedoch nicht zu erblicken; man hatte anfangs sogar in Erwägung gezogen, die Aufnahmen so auszuführen, dass beide Liniensysteme nicht untereinander, sondern nebeneinander auf den Film kämen.

Zur Aufnahme 5 sei folgendes erwähnt: Das Diagramm des mechanischen Gemenges zeigt nur eine Serie von Linien, das *AgCl*-Spektrum. Das *NaCl*-Spektrum ist offenbar zu schwach, um sichtbar zu werden.

Das Hauptergebnis der ausgeführten röntgenographischen Untersuchungen besteht sonach in der Feststellung, dass es sich bei dem System *(Na, Ag)Cl* um Mischkristalle mit wahrscheinlich statistisch ungeordneter Atomsubstitution handelt.

Zusammenfassung.

Nach den röntgenographischen Versuchen und Erörterungen von B. Broomé und den unserigen, die sich auf das System der *NaCl—AgCl*-Mischkristalle beziehen, sowie nach den Versuchen und Überlegungen, die von M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold am System Gold—Kupfer angestellt worden sind, erscheint die Tammannsche Theorie der normalen Verteilung nicht mehr haltbar. Unabhängig von jeder Theorie unterliegt die Frage der Resistenzgrenzen einer experimentellen Prüfung. Bei dem System der *NaCl—AgCl*-Mischkristalle haben sich scharfe Resistenzgrenzen auch bei dieser erneuten Prüfung entsprechend dem früheren Befund von Le Blanc und Rössler nicht feststellen lassen.

Verdünnungswärmen bzw. Lösungswärmen von KNO_3, KCl, RbF und $CaSO_4$ in grosser Verdünnung.

Von

E. Lange und J. Monheim.

27. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 30.)

Es werden die Messungen von Verdünnungswärmen starker Elektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen mittels eines adiabatischen Differentialcalorimeters ausgedehnt auf KNO_3, RbF und $CaSO_4$ bei 25° C und auf KNO_3 bei 12·5° C. Die Messergebnisse sowie die daraus erhaltenen V_m- und Φ_m-Werte werden tabellarisch und graphisch angegeben. Ausserdem werden am KNO_3, KCl und $CaSO_4$ Lösungswärmen bestimmt (für $CaSO_4$ mittels des Differentialcalorimeters) und mit diesen bzw. anderweitigen Anschlusswerten die L_m- und Λ_m-Kurven aufgestellt. Auf Grund der ermittelten Temperaturabhängigkeit von Φ_m, L_m und Λ_m werden für KNO_3- und KCl-Lösungen einige weitere thermochemische Daten berechnet.

Die Messung von Verdünnungswärmen starker Elektrolyte wurde nach der beschriebenen Methode[2]) aus verschiedenen, mit theoretischen Fragen zusammenhängenden Gründen (Nr. 18) auf einige weitere ein-ein-wertige Salze und auch auf einen zwei-zwei-wertigen Fall ausgedehnt. Es werden als Endergebnis tabellarisch und graphisch die integralen und differentialen Verdünnungswärmen, zum Teil auch die integralen und differentialen Lösungswärmen angegeben, die aus dem zugrunde liegenden experimentellen Material erlangt worden sind. Einige hier anzuschliessende theoretische Erörterungen sind inzwischen an anderer Stelle veröffentlicht worden[3]). Es erscheint geboten, ausserdem auch

[1]) Bezifferte Zusammenstellung früherer Mitteilungen (Nr. 1—19) bei E. Lange und A. L. Robinson, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 97. 1930 (Nr. 19). [2]) E. Lange und J. Monheim, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 51. 1930 (Nr. 21). [3]) E. Lange, Z. Elektrochem. **36**, 772. 1930 (Nr. 22). Zur Berechnung der theoretischen Werte der Verdünnungswärmen wurden in Nr. 19 und 22 die $\frac{dD}{dT}$-Werte nach Wyman als relativ brauchbar bezeichnet. Neben verschiedenen anderen Angaben über die Dielektrizitätskonstante D des Wassers wurden dort auch die Messungen von P. Drude erwähnt und daraus einmal durch graphische Auswertung und andererseits auf Grund der Interpolationsformel $D = 88{\cdot}23 - 0{\cdot}4044\,t + 0{\cdot}001035\,t^2$ $\frac{dD}{dT}$-Werte entnommen. Wegen eines Versehens beim Zitieren der letzteren Formel ist der eine etwas zu niedrig angegebene Drudesche Wert $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}337$ für 25° C durch $-0{\cdot}353$

die unmittelbaren experimentellen Daten anzugeben. Denn die V_m-Werte sind aus den Messungen zwar einerseits durch Interpolation unter Erreichung eines gewissen gegenseitigen Ausgleichs, aber andererseits nur durch Extrapolation bis $m = 0$ unter Inkaufnahme einer gewissen additiven Unsicherheit zu erhalten. Gerade dieses Gebiet äusserster Verdünnung ist aber das theoretisch interessanteste.

I. Verdünnungs- und Lösungswärmen des KNO_3 bei 12·5° und 25° C und einige andere, daraus berechnete thermochemische Daten.

Auf Grund einiger früherer, mit G. Messner (Nr. 9) ausgeführter Vorversuche hatte sich gezeigt, dass KNO_3 von den übrigen gemessenen ein-ein-wertigen Salzen dadurch abweicht, dass seine integralen Verdünnungswärmen V_m noch in relativ geringer Konzentration negatives Vorzeichen besitzen, und dass seine differentialen Verdünnungswärmen Φ_m bei 25° erst unterhalb $\sqrt{m} = 0{\cdot}12$ positiv werden. Es schien deshalb eine genaue Aufstellung der V_m-Kurve in grosser Verdünnung, und zwar, wie beim KCl (Nr. 13), sowohl bei 12·5° als auch bei 25° wünschenswert.

Zur Messung wurde ein Garantiescheinpräparat von de Haën verwendet, da nach den sonstigen Erfahrungen solche Präparate in bezug auf Reinheit den hier gestellten Anforderungen genügen.

Die bei 12·5° und 25° mit mehrfachen Wiederholungen durchgeführten Messungen der Verdünnungswärmen ($V_{m_{\text{Anf}}\, m_{\text{End}}}$-Werte) sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Ferner wurden bei beiden Temperaturen Messungen der integralen Lösungswärmen L_m ausgeführt, wofür das Salz, das sich bekanntlich bei 127° in eine trigonal-rhomboedrische Modifikation umwandelt[1]), mehrere Stunden bei 100° in einem Vakuum von 3 mm Hg bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde (Tabelle 3).

Trotz dieser vorsichtigen Vorbehandlung und der Reproduzierbarkeit der Lösungswärmen könnte das Salz vielleicht einen geringen Gehalt an metastabilen Modifikationen enthalten. Ein Vergleich unserer L_m-Werte mit Messergebnissen von Cohen und Kooy[2]) und

— in besserer Übereinstimmung mit Wyman — zu ersetzen. Praktisch hat dies allerdings für die theoretische Diskussion der gefundenen V_m-Werte keine wesentlichen Folgen, da die $\frac{dD}{dT}$-Werte bei 25°, zwischen — 0·289 und — 0·4 streuen, so dass sich also an der schon früher stets erwähnten merklichen Unsicherheit nichts ändert.

[1]) C. van Eyk, Z. physikal. Ch. **30**, 430. 1899. Vgl. ferner die folgende Fussnote. [2]) E. Cohen und J. Kooy, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 273. 1928.

Tabelle 1. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von KNO_3 in H_2O bei 12·5° C.

Präparat		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (DE HAËN)	Mol. Gew. 101·11	Inhalt der Pipetten (cm³):	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³):
		$P_L = 24{\cdot}60 \pm 0{\cdot}01$ bzw. $93{\cdot}60 \pm 0{\cdot}03$	$K_L = 850 \pm 2$
		$P_R = 24{\cdot}89 \pm 0{\cdot}01$ bzw. $93{\cdot}70 \pm 0{\cdot}03$	$K_R = 840 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) der Resultate durch systematische Unsicherheiten: bei $m_{Anf} > 0{\cdot}05$, $F_{syst} < \pm 0{\cdot}8\%$; bei $m_{Anf} < 0{\cdot}0333$, $F_{syst} < \pm 1{\cdot}3\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol	Mittelwert cal/Mol	Wahrscheinl. Fehler des Mittelwertes, abgesehen von F_{syst} cal/Mol
m_{Anf}	m_{End}			
0·1304	0·00382	−139; −141	−140	0·5
0·0657	0·00193	−59·9; −63·8; −61·8; −62·5; −62·6	$-62_{\cdot 1}$	0·4
0·0657	0·00380	−62·1; −63·9; −64·0; −63·0; −64·1; −64·9	$-63_{\cdot 7}$	0·3
0·050	0·00146	−41·3; −42·4	−42	0·4
0·050	0·00290	−43·6; −44·0	−44	0·1
0·0333	0·000976	−23·0; −22·2; −21·4; −23·4	$-22_{\cdot 5}$	0·3
0·0333	0·00192	−24·5; −23·8; −23·6; −24·6	−24	0·2
0·0170	0·000498	−2·5; −2·7; −2·0; −2·8; −3·2; −1·7	$-2_{\cdot 5}$	0·05
0·0170	0·000984	−4·4; −3·9; −3·8; −3·9; −3·4; −4·0	$-3_{\cdot 9}$	0·09
0·0170	0·00187	−5·4; −4·8	$-5_{\cdot 1}$	0·2
0·010	0·00108	+0·0; +2·7	$+1_{\cdot 3}$	0·9
0·00873	0·000256	+7·9; +4·1	+6	1·2
0·00873	0·000505	+5·1; +4·0	$+4_{\cdot 5}$	0·3
0·0050	0·000554	+7·6; +8·5	$+8_{\cdot 0}$	0·3
0·0050	0·00105	+2·5; +7·2	+5	1·6

von ROTH und EYMANN[3]) ergibt aber innerhalb $3\,‰$ Übereinstimmung. Rechnet man den von letzteren für die molare Lösungswärme $KNO_3 \cdot 350\, H_2O$ bei 21° C gefundenen L_m-Wert −8418 cal/Mol ± 0·1 % mit

[1]) Unter den in den Tabellen 1, 2, 4 und 6 bis 10 angegebenen, geschätzten Fehlergrenzen mögen zwar nicht die äussersten, überhaupt denkbaren Fehlergrenzen verstanden werden; doch halten wir trotzdem die thermochemischen Daten im allgemeinen für genauer, als es die jeweils additiv erlangten Fehlerangaben besagen. [2]) Als Berechnungsunterlagen mit zu grosser Genauigkeit angegeben. [3]) W. A. ROTH und C. EYMANN, Z. physikal. Ch. **143**, 321. 1929.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von KNO_3 in H_2O bei 25° C.

Präparat		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (DE HAËN)	Mol. Gew. 101.11	Inhalt der Pipetten (cm^3): $P_L = 24.60 \pm 0.01$ bzw. 93.60 ± 0.03; $P_R = 24.89 \pm 0.01$ bzw. 93.70 ± 0.03	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm^3): $K_L = 850 \pm 2$; $K_R = 840 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) der Resultate durch systematische Unsicherheiten: bei $m_{Anf} > 0.0657$, $F_{syst} < \pm 0.8\%$; bei $m_{Anf} < 0.0333$, $F_{syst} < \pm 1.3\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol	Mittelwert cal/Mol	Wahrscheinl. Fehler des Mittelwertes, abgesehen von F_{syst} cal/Mol
m_{Anf}	m_{End}			
0.1304	0.00382	− 83.4; − 83.2; − 82.2; − 81.2	− 82.5	0.3
0.1304	0.00753	− 84.8; − 85.5; − 85.2; − 85.3	− 85.2	0.1
0.0657	0.00193	− 24.2; − 25.8; − 23.4; − 25.1; − 21.2; − 21.9; − 24.4; − 23.9; − 24.1; − 25.0; − 23.5; − 20.6; − 23.9; − 22.6	− 23.5	0.3
0.0657	0.00380	− 29.8; − 30.4; − 29.5; − 30.1; − 27.0; − 26.5; − 27.3; − 28.6	− 28.7	0.4
0.0333	0.000976	+ 4.4; + 4.2; + 5.3; + 6.5	+ 5.1	0.1
0.0333	0.00192	+ 0.3; − 0.1	+ 0.1	0.1
0.0170	0.000498	+ 15.0; + 15.6; + 11.9; + 13.4; + 14.9; + 13.1; + 14.2; + 14.8; + 15.9; + 11.8; + 11.6; + 12.6; + 12.7; + 11.7; + 13.9	+ 13.5	0.3
0.0170	0.000984	+ 9.8; + 10.6; + 10.8; + 10.8; + 10.3; + 10.1; + 10.1; + 10.2; + 12.7; + 10.0; + 10.5; + 10.6; + 11.5	+ 10.6	0.1
0.0150	0.00165	+ 6.3; + 7.6	+ 7.0	0.4
0.0150	0.00312	+ 3.6; + 4.1	+ 3.9	0.2
0.01027	0.000300	+ 14.7; + 14.5	+ 14.6	0.1
0.01027	0.000595	+ 14.0; + 14.0	+ 14.0	
0.00794	0.000875	+ 8.8; + 9.2	+ 9.0	0.1
0.00794	0.00165	+ 6.4; + 6.7	+ 6.5	0.1
0.0050	0.000551	+ 6.4; + 11.3	+ 9	1.6

dem in der betreffenden Arbeit angegebenen Temperaturkoeffizienten der Lösungswärme von 34 cal/Mol/Grad auf 25° um, so erhält man −8282 cal/Mol, was also mit unserem Wert von −8295 cal/Mol für

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Als Berechnungsunterlagen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 3. Gemessene Lösungswärmen des KNO_3 in H_2O bei 12·5° und 25° C.

Versuchsnummer	Anfangstemperatur °C	Gewicht der zugegebenen Einzelportionen g	Vorgelegte Wassermenge g	Temperaturdifferenz ΔT	Im gleichen Temperaturintervall gemessener Wasserwert, reproduziert mit ... ‰ cal/Grad	Wärmetönung cal	Endkonzentration Mol KNO_3 in $\frac{}{100}$ Mol H_2O	Integrale Lösungswärme L_m für vorstehende Temp. u. Konz. in cal/Mol KNO_3	Integrale Lösungswärme L_m bei $100 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 0{\cdot}2$ und 12·50° bzw. 25·00° C in cal/Mol KNO_3
1	12·508	2·5201	350·37	— 0·5770	381·6 ± 0·7 ‰	— 220·2	0·1282	— 8835	— 8789 ± 6
2	12·507	2·6558	350·37	— 0·6071	381·8 ± 0·2 ‰	— 231·8	0·1351	— 8824	— 8783 ± 3
								Anschlusswert:	— 8786
3	25·000	1·6774	350·37	— 0·3626	383·5 ± 0·5 ‰	— 139·1	0·0854	— 8382	— 8329 ± 8
4	25·005	2·1055	350·37	— 0·4543	383·9 ± 0·3 ‰	— 174·4	0·1071	— 8375	— 8333 ± 6
5	25·011	1·9439	350·37	— 0·4195	383·8 ± 0·5 ‰	— 161·0	0·0989	— 8375	— 8329 ± 6
6	25·002	2·5615	350·37	— 0·5543	381·9 ± 0·2 ‰	— 221·7	0·1303	— 8356	— 8324 ± 3
7	25·002	2·6126	350·37	— 0·5653	382·4 ± 0·1 ‰	— 216·2	0·1329	— 8367	— 8336 ± 5
								Anschlusswert:	— 8330

Sämtliche Gewichte sind auf Vakuum korrigiert.

dieselbe Konzentration bis auf 13 cal/Mol übereinstimmt. Umgekehrt findet man, zum Vergleich mit dem Wert −8418, für dieselbe Konzentration und Temperatur, aus unseren L_m- und $\frac{dL_m}{dT}$-Werten den Wert −8436 cal/Mol, der demnach um 18 cal/Mol negativer als der Vergleichswert ist. Auf eine Diskussion, wie diese angesichts der oben genannten Schwierigkeiten übrigens nicht grosse restliche Diskrepanz zu erklären ist, wollen wir hier nicht eingehen und statt dessen die Möglichkeit offen lassen, dass die angegebenen L_m-Werte eine gemeinsame additive Unsicherheit von etwa 3 ‰ aufweisen können, was auch einen entsprechenden Einfluss auf die davon abhängigen Werte hat.

Aus den Angaben von Tabelle 1 und 2 sind wie beim KCl (Nr. 15) die Kurven der integralen Verdünnungswärmen V_m und aus diesen die Kurven der differentialen Verdünnungswärmen Φ_m aufgestellt worden. Die gefundenen Anfangsneigungen A_{exp} der V_m-Kurven (Tabelle 4) sind merklich geringer als die des KCl (Tabelle 6).

Tabelle 4. V_m-, Φ_m-, L_m- und Λ_m-Werte für KNO_3 in H_2O bei 12·5° und

$A_{exp}^{12.5} = 133 \pm 10\%$ aus $\sqrt{m} = 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}04$.

$A_{exp}^{25} = 280 \pm 10\%$ aus $\sqrt{m} = 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}05$.

Anschlusswerte: $L_m^{12.5} = -8786$ cal/Mol für $\frac{n_2}{n_1} \cdot 100 = 0{\cdot}20$.

$L_m^{25} = -8330$ cal/Mol für $\frac{n_2}{n_1} \cdot 100 = 0{\cdot}20$.

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) bei 12·5° bzw. 25° in

V_m: durch die Messung; $F_1 \approx \pm 2$ bzw. 2 cal/Mol einschliesslich F_{syst}

durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 1$ bzw. 4 cal/Mol (gleich für alle V_m).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konzentration in $\sqrt{\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}}$	Mol KNO_3[2]) / 100 Mol H_2O	$V_m^{12.5°}$	$V_m^{25°}$	$\frac{dV_m}{dT}$	$\Phi_m^{12.5°} \cdot 10^3$	$\Phi_m^{25°} \cdot 10^3$	$\frac{d\Phi_m}{dT} \cdot 10^3$	$L_m^{12.5°}$	$L_m^{25°}$
0	0	0	0	0	0	0	0	$-8896{\cdot}_2$	$-8379{\cdot}_4$
0·02	0·0007	+2·7	+5·6	+0·24	+0·01	+0·02	$+0{\cdot}00_1$	$-8898{\cdot}_9$	$-8385{\cdot}_0$
0·04	0·0029	+5·2	+11·1	+0·47	+0·05	+0·15	$+0{\cdot}00_7$	$-8901{\cdot}_4$	$-8390{\cdot}_5$
0·06	0·0065	+7·1	+16·0	+0·71	+0·10	+0·41	+0·02	$-8903{\cdot}_3$	$-8395{\cdot}_4$
0·08	0·0116	+7·4	+19·3	+0·96	−0·09	+0·61	+0·06	$-8903{\cdot}_6$	$-8398{\cdot}_7$
0·10	0·0181	+6·0	+21·2	+1·22	−1·1	+0·46	+0·12	$-8902{\cdot}_2$	$-8400{\cdot}_6$
0·12	0·0260	+2·8	+21·4	+1·49	−3·2	−0·57	+0·22	$-8899{\cdot}_0$	$-8400{\cdot}_8$
0·14	0·0354	−2·4	+19·7	+1·77	−7·4	−3·0	+0·36	$-8893{\cdot}_8$	$-8399{\cdot}_1$
0·16	0·0463	−9·1	+16·7	+2·06	−14	−6·4	+0·56	$-8887{\cdot}_1$	$-8396{\cdot}_1$
0·18	0·0586	−17·0	+12·7	+2·37	−22	−12	+0·82	$-8879{\cdot}_2$	$-8392{\cdot}_1$
0·20	0·0724	−25·7	+7·9	+2·69	−34	−19	+1·2	$-8870{\cdot}_5$	$-8387{\cdot}_3$
0·22	0·0876	−35·7	+1·9	+3·01	−51	−32	+1·6	$-8860{\cdot}_5$	$-8381{\cdot}_3$
0·24	0·1043	−46·9	−5·3	+3·34	−75	−50	+2·1	$-8849{\cdot}_3$	$-8374{\cdot}_1$
0·26	0·1225	−59·7	−13·8	+3·67	−110	−71	+2·6	$-8836{\cdot}_5$	$-8365{\cdot}_6$
0·28	0·1421	−73·2	−23·2	+4·00	−140	−94	+3·3	$-8823{\cdot}_0$	$-8356{\cdot}_2$
0·30	0·1632	−87·3	−33·1	+4·34	−180	−120	+4·1	$-8808{\cdot}_9$	$-8346{\cdot}_3$
0·32	0·1858	−101·7	−43·3	+4·68	−220	−150	+5·0	$-8794{\cdot}_5$	$-8336{\cdot}_1$
0·34	0·2098	−116·5	−53·8	+5·01	−270	−190	+6·1	$-8779{\cdot}_7$	$-8325{\cdot}_6$
0·36	0·2354	−131·6	−64·7	+5·35	−320	−230	+7·2	$-8764{\cdot}_6$	$-8314{\cdot}_7$
0·38	0·2624	−147·0	−75·7	+5·70	—	−280	+8·6	$-8749{\cdot}_2$	$-8303{\cdot}_7$

Unter Benutzung der Anschlusswerte aus Tabelle 3 sind dann weiterhin die aus den V_m- und Φ_m-Kurven erhältlichen L_m- und Λ_m-Kurven gewonnen worden (Fig. 1). Die für runde Konzentrationen aus diesen Kurven entnehmbaren Verdünnungs- und Lösungswärmen sind mit ihren berechneten Temperaturkoeffizienten $\frac{dV_m}{dT}$, $\frac{d\Phi_m}{dT}$, $\frac{dL_m}{dT}$

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Spalte 2 ist mit Hilfe der Dichteangaben von F. K. Cameron und W. O. Robinson (J. physical Chem. **14**, 1, 569. 1910) und J. N. Sugden (J. chem. Soc. London **1926**, 176) für 25° berechnet und gilt auch für 12·5°; denn die Änderung der Dichte mit der Temperatur zwischen 12·5° und 25° C ist praktisch zu vernachlässigen.

25° C und andere daraus berechnete thermochemische Daten.

Geschätzte Fehlergrenzen bei 12·5° bzw. 25° in

Φ_m: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 4$ cal/Mol H_2O.

L_m: aus Anschlusswert: $F_4 \approx \pm 4$ bzw. 6 cal/Mol (gleich für alle L_m); durch F_1 (durchschnittlich): $F_5 \approx \pm 2$ bzw. 2 cal/Mol.

Λ_m: durchschnittlich $F_6 = F_4 + F_5 + \frac{1}{2} F_1 \approx \pm 7$ bzw. 9 cal/Mol (darunter F_4 für alle Λ_m gleich).

L_0: $F_7 = F_1 + F_2 + F_4 \approx \pm 7$ bzw. 12 cal/Mol.

11	12	13	14	15	16	17	18	19
$\frac{dL_m}{dT}$	$\Lambda_m^{12.5°}$	$\Lambda_m^{25°}$	$\frac{d\Lambda_m}{dT}$	Mittelwerte für das Temperaturintervall von 12·5 bis 25° C				
				ζ_m	$\bar{c}_{p_1}$	$\bar{c}_{p_2}$	c_L	C_L
8379·4	+ 41·3	− 8896·2	− 8379·4	+ 41·3	− 29·3	+ 18·0031	− 29·3	+ 0·99928	+ 18·0031
8385·0	+ 41·1	− 8900·2	− 8387·8	+ 41·0	− 29·0	+ 18·0031	− 28·9	+ 0·99923	+ 18·0027
8390·5	+ 40·9	− 8903·7	− 8395·8	+ 40·6	− 28·8	+ 18·0030	− 28·5	+ 0·99907	+ 18·0017
8395·4	+ 40·6	− 8904·8	− 8401·6	+ 40·3	− 28·5	+ 18·0030	− 28·2	+ 0·99881	+ 18·0000
8398·7	+ 40·4	− 8902·8	− 8404·0	+ 39·9	− 28·3	+ 18·0030	− 27·8	+ 0·99845	+ 17·9977
8400·6	+ 40·1	− 8896·4	− 8403·2	+ 39·5	− 28·0	+ 18·0029	− 27·4	+ 0·99799	+ 17·9947
8400·8	+ 39·9	− 8886·7	− 8398·5	+ 39·0	− 27·8	+ 18·0028	− 26·9	+ 0·99742	+ 17·9911
8399·1	+ 39·6	− 8872·9	− 8390·7	+ 38·6	− 27·5	+ 18·0027	− 26·5	+ 0·99676	+ 17·9869
8396·1	+ 39·3	− 8857·9	− 8382·1	+ 38·1	− 27·2	+ 18·0025	− 26·0	+ 0·99605	+ 17·9831
8392·1	+ 39·0	− 8841·6	− 8372·2	+ 37·6	− 26·9	+ 18·0022	− 25·5	+ 0·99513	+ 17·9768
8387·3	+ 38·7	− 8823·6	− 8360·4	+ 37·1	− 26·6	+ 18·0019	− 25·0	+ 0·99418	+ 17·9708
8381·3	+ 38·3	− 8802·3	− 8345·1	+ 36·6	− 26·2	+ 18·0015	− 24·5	+ 0·99312	+ 17·9643
8374·1	+ 38·0	− 8777·3	− 8326·4	+ 36·0	− 25·9	+ 18·0010	− 23·9	+ 0·99197	+ 17·9573
8365·6	+ 37·7	− 8750·2	− 8307·4	+ 35·5	− 25·6	+ 18·0004	− 23·4	+ 0·99073	+ 17·9497
8356·2	+ 37·3	− 8726·4	− 8288·8	+ 35·0	− 25·3	+ 17·9997	− 22·9	+ 0·98936	+ 17·9417
8346·3	+ 37·0	− 8701·9	− 8270·8	+ 34·5	− 24·9	+ 17·9989	− 22·4	+ 0·98798	+ 17·9331
8336·1	+ 36·7	− 8677·5	− 8252·9	+ 34·0	− 24·6	+ 17·9980	− 21·9	+ 0·98646	+ 17·9241
8325·6	+ 36·3	− 8652·6	− 8234·4	+ 33·4	− 24·2	+ 17·9970	− 21·4	+ 0·98486	+ 17·9146
8314·7	+ 36·0	− 8627·1	− 8216·4	+ 32·9	− 23·9	+ 17·9958	− 20·8	+ 0·98317	+ 17·9047
8303·7	+ 35·7	− 8602·2	− 8198·7	+ 32·4	− 23·6	+ 17·9945	− 20·3	+ 0·98140	+ 17·8943

und $\frac{d\Lambda_m}{dT}$ in Tabelle 4 zusammengestellt. Die ausserdem darin verzeichneten scheinbaren Molarwärmen ζ_m des gelösten Salzes, ferner die partiellen Molarwärmen des Wassers $\bar{c}_{p_1}$ und des Salzes $\bar{c}_{p_2}$, sowie die Wärmekapazitäten C_L der Lösungen und deren spezifische Wärmen c_L wurden genau wie beim KCl (Nr. 15) gewonnen.

Es sei betont, dass die in Tabelle 4 und später in Tabelle 6 zusammengestellten Daten nicht Anspruch auf die absolute Genauigkeit erheben können, die aus der jeweils angegebenen Stellenzahl erschlossen werden könnte. Es ist praktisch unmöglich, die Genauigkeit der einzelnen Grössen allgemein abzuschätzen, da es auf den Gesichts-

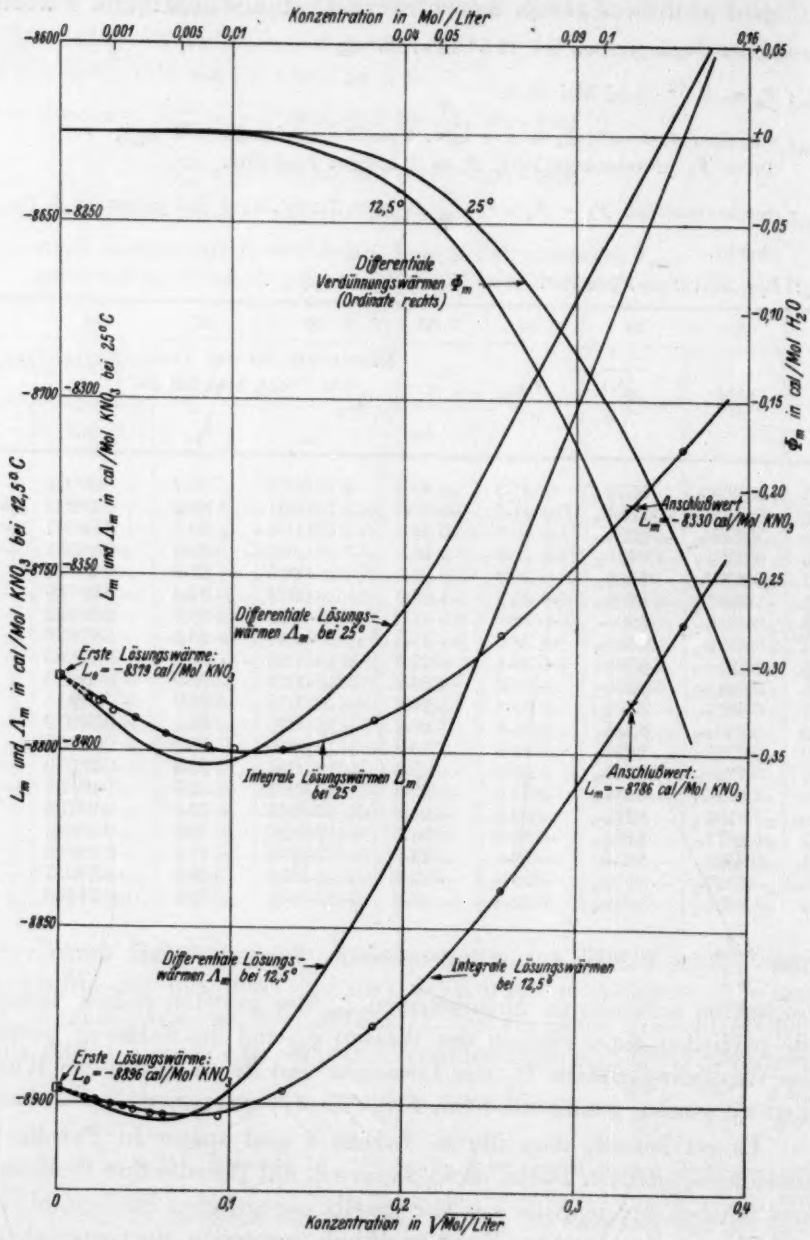


Fig. 1. Integrale und differentiale Lösungs- und Verdünnungswärmen des KNO_3 bei 12·5° und 25° C.

punkt ankommt, unter dem man die Zahlen betrachten will. Sicher ist die Abstufung mit der Konzentration wesentlich genauer, als es die Absolutwerte selbst sind. Der Sinn dieser Zusammenstellung möge vielmehr darin gesehen werden, dass es sich hier, vor allem was die verschiedenen Daten der Wärmekapazität anbelangt, um Grössen handelt, die in den grossen Verdünnungen der direkten Messung mit heutigen experimentellen Hilfsmitteln nicht zugänglich sind und vielleicht auch in absehbarer Zeit nicht zugänglich sein werden. Was aber sicher in diesen Zahlen zum Ausdruck kommt, das ist ihr Charakter hinsichtlich Grössenordnung und Änderung mit der Konzentration, was in verschiedener theoretischer und praktischer Hinsicht von Interesse sein kann. Es sei nur erinnert an die bekannte praktische Verwendbarkeit von V_m zur Auswertung von Fällungswärmen und Neutralisationswärmen, oder von L_m und $\frac{dL_m}{dT}$ zur Korrektur von bisweilen nicht bei derselben Temperatur und Konzentration gemessenen Lösungswärmen zwecks gegenseitigen Vergleichs. Ferner bietet Φ_m die Möglichkeit, die Änderung der Verdampfungswärme des Wassers in den verschieden konzentrierten Lösungen anzugeben. Die Differenzen $L_0 - \Lambda_m$ können zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten dienen; ähnlich ergeben die Φ_m-Werte die Temperaturkoeffizienten der osmotischen Koeffizienten[1]). Die scheinbaren Molarwärmen ζ_m charakterisieren den energetischen Zustand des gelösten Salzes, insbesondere ist ζ_0 streng aus zwei den beiden Ionen zukommenden Teilwerten zusammengesetzt. Die Änderung von ζ_m und $\bar{c}_{p_2}$ mit der Konzentration gibt ein Bild von dem Einfluss der Konzentration auf den Zustand des gelösten Salzes, wie andererseits $\bar{c}_{p_1}$ zeigt, bis zu welchen Konzentrationen das Wasser in den Lösungen praktisch noch keine Änderung seiner partiellen Wärmekapazität erfährt. Und schliesslich lässt sich aus c_L bzw. C_L erkennen, ob und bis zu welcher Konzentration Proportionalität zwischen c_{H_2O}—c_L und der Konzentration besteht.

Für die berechnete spezifische Wärme von $KNO_3 \cdot 400\, H_2O$ lässt sich ein Vergleich mit dem von Richards und Rowe[2]) bei 18° gemessenen Wert 0·9836 15°-cal vornehmen, statt dessen wir, umgerechnet auf eine mittlere Temperatur von 18°, 0·9823 15°-cal fanden.

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. Lewis, Randall, Redlich, Thermodynamik, S. 246.
[2]) Th. W. Richards und A. W. Rowe, J. Am. chem. Soc. 43, 781. 1921.

II. Ergänzende Bemerkungen zu den thermochemischen Daten des *KCl*.

Zu den entsprechenden früheren Zahlenangaben für das *KCl* (Nr. 15) waren Lösungswärmen als Anschlusswerte verwendet worden, für die heute auf Grund inzwischen bekannt gewordener anderweitiger und eigener durchgeführter Untersuchungen genauere Werte eingesetzt werden können.

Über diese Neubestimmung der Lösungswärmen des *KCl* bei 25°, die wegen der auch bei diesem Salz beobachteten Schwankungen wünschenswert erschien, ist in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) berichtet worden. Hiernach kann heute der Wert $L_m = -4196$ cal/Mol für $\frac{n_2}{n_1} = 0{\cdot}5$ Mol *KCl*/100 Mol H_2O bzw. $m = 0{\cdot}2730$ Mol/Liter bei 25° als ziemlich sicher angesehen werden.

Mit derselben Apparatur wurde auch die Lösungswärme des *KCl* (Garantiescheinpräparat von de Haën) bei 12·5° erneut gemessen. Über die Resultate gibt die Tabelle 5 Aufschluss.

Tabelle 5. Gemessene Lösungswärmen des *KCl* in H_2O bei 12·5° C.

Anfangstemperatur °C	Gewicht der zugegebenen Einzelportionen g	Vorgelegte Wassermenge g	Temperaturdifferenz ΔT	Im gleichen Temperaturintervall gemessener Wasserwert, reproduziert mit ... ‰ cal/Grad	Wärmetönung cal	Endkonzentration Mol *KCl* in 100 Mol H_2O	Integrale Lösungswärme L_m für vorstehende Temp. u. Konz. in cal/Mol *KCl*	Integrale Lösungswärme L_m bei $100 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 0{\cdot}5$ und 12·50° C in cal Mol *KCl*
12·530	2·9713	350·37	− 0·4900	381·2 ± 0·2‰	− 186·8	0·1912	− 4687	− 4662 ± 5
12·508	3·0137	350·37	− 0·4985	381·1 ± 0·4‰	− 190·0	0·2078	− 4700	− 4673 ± 5
							Anschlusswert	− 4668

Sämtliche Gewichte sind auf Vakuum korrigiert.

Als Anschlusswert für 12·5° ergibt sich also im Mittel −4668 cal/Mol ± 6 für die Konzentration $\frac{n_2}{n_1} = 0{\cdot}5$ Mol *KCl*/100 Mol H_2O bzw. $m = 0{\cdot}2730$ Mol/Liter.

[1]) K. P. Mišščenko, Z. Elektrochem. **36**, 777. 1930 (Nr. 23).

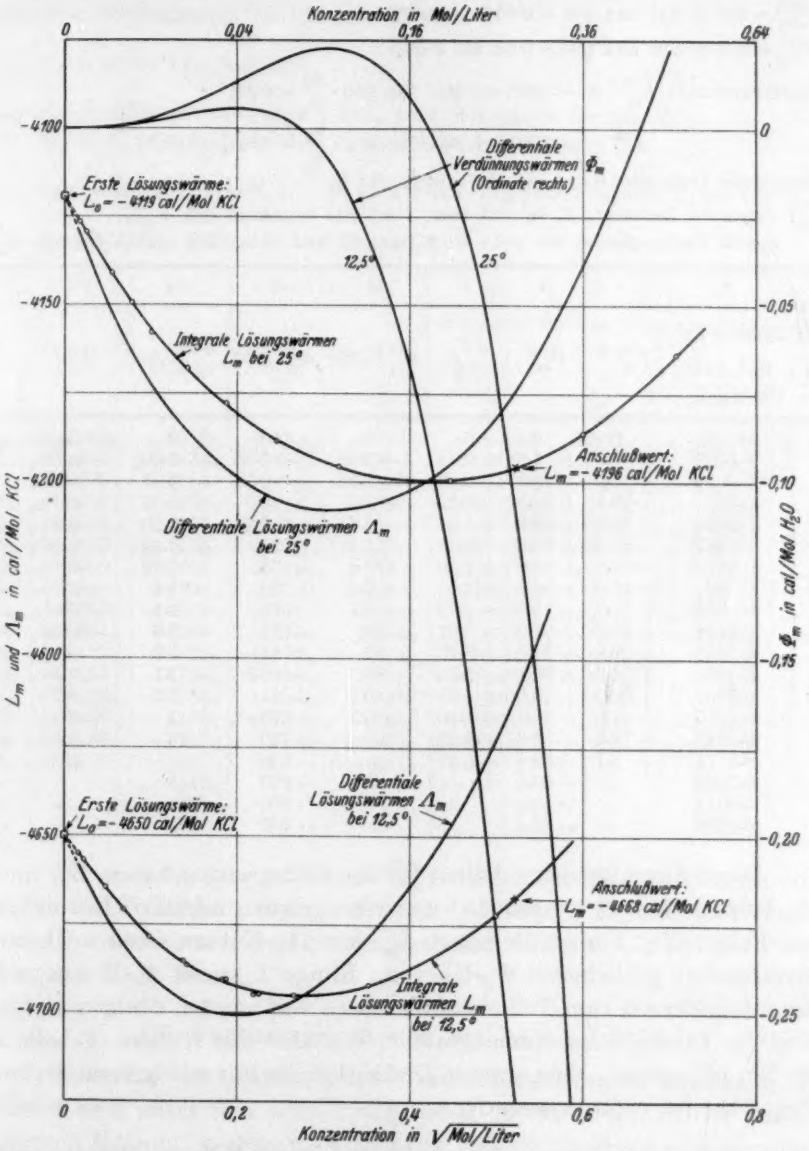


Fig. 2. Integrale und differentiale Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl in grosser Verdünnung bei 12·5° und 25° C.

Tabelle 6. V_m-, Φ_m-, L_m- und Λ_m-Werte für KCl in H_2O bei 12·5° und

$A_{exp}^{12.5} = 289 \pm 5\%$ aus $\sqrt{m} = 0.016$ bis 0·07.

$A_{exp}^{25} = 376 \pm 5\%$ aus $\sqrt{m} = 0.02$ bis 0·08.

Anschlusswerte: $L_m^{12.5} = -4668$ cal/Mol für $100 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 0.50$.

$L_m^{25} = -4196$ cal/Mol für $100 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 0.50$.

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) bei 12·5° bzw. 25° in

V_m: durch die Messung: $F_1 \approx \pm 1$ bzw. 1 cal/Mol einschliesslich F_{syst};
durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 1$ bzw. 2 cal/Mol (gleich für alle V_m).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konzentration in $\sqrt{\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}}$	Mol KCl[2]) / 100 Mol H_2O	$V_m^{12.5°}$	$V_m^{25°}$	$\frac{dV_m}{dT}$	$\Phi_m^{12.5°} \cdot 10^3$	$\Phi_m^{25°} \cdot 10^3$	$\frac{d\Phi_m}{dT} \cdot 10^3$	$L_m^{12.5°}$	$L_m^{25°}$
0	0	0	0	0	0	0	0	−4650·3	−4119·3
0·02	0·0007	+ 5·8	+ 7·5	+ 0·14	+ 0·02	+ 0·03	+ 0·00$_1$	−4656·$_1$	−4126·$_8$
0·06	0·0065	+17·3	+22·6	+ 0·42	+ 0·56	+ 0·73	+ 0·01	−4667·$_6$	−4141·$_9$
0·10	0·0181	+28·3	+37·3	+ 0·72	+ 2·0	+ 2·9	+ 0·07	−4678·$_6$	−4156·$_6$
0·14	0·0354	+35·6	+48·6	+ 1·04	+ 3·8	+ 6·2	+ 0·20	−4685·$_9$	−4167·$_9$
0·18	0·0587	+40·5	+57·6	+ 1·37	+ 5·3	+ 11	+ 0·43	−4690·$_8$	−4176·$_9$
0·22	0·0878	+43·7	+64·9	+ 1·70	+ 5·4	+ 16	+ 0·83	−4694·$_0$	−4184·$_2$
0·26	0·1227	+45·0	+70·6	+ 2·05	+ 2·1	+ 20	+ 1·4	−4695·$_3$	−4189·$_9$
0·30	0·1636	+44·7	+75·0	+ 2·42	− 6·7	+ 23	+ 2·4	−4695·$_0$	−4194·$_3$
0·34	0·2104	+42·8	+77·9	+ 2·81	− 24	+ 21	+ 3·6	−4693·$_1$	−4197·$_2$
0·38	0·2632	+39·3	+79·6	+ 3·22	− 51	+ 14	+ 5·2	−4689·$_6$	−4198·$_9$
0·42	0·3220	+34·6	+80·1	+ 3·64	− 89	+ 0·6	+ 7·1	−4684·$_9$	−4199·$_4$
0·46	0·3867	+28·8	+79·7	+ 4·07	−140	− 24	+ 9·6	−4679·$_1$	−4199·$_0$
0·50	0·4575	+21·8	+78·0	+ 4·50	−230	− 70	+ 12	−4672·$_1$	−4197·$_3$
0·54	0·5343	+13·0	+74·6	+ 4·93	−340	−140	+ 16	−4663·$_3$	−4193·$_9$
0·58	0·6172	+ 2·7	+69·8	+ 5·37	—	−250	—	−4653·$_0$	−4189·$_1$
0·62	0·7062	—	+63·5	—	—	−400	—	—	−4182·$_8$
0·66	0·8014	—	+55·5	—	—	−570	—	—	−4174·$_8$
0·70	0·9028	—	+46·4	—	—	−760	—	—	−4165·$_7$

Diese Anschlusswerte haben für die früher angegebenen L_m- und Λ_m-Kurven bei 12·5° und 25° nur eine gewisse additive Korrektur zur Folge. Fig. 2 zeigt die neuen L_m- und Λ_m-Kurven sowie auch die unverändert gebliebenen Φ_m-Kurven. Einige L_m- und Λ_m-Werte und die infolgedessen zum Teil ebenfalls etwas veränderten übrigen Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt, die also die frühere Tabelle 2 (in Nr. 15) ersetzt. Eine erneute Diskussion der nur wenig veränderten Resultate ist nicht notwendig.

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Spalte 2 ist mit Hilfe der Dichteangaben von G. P. Baxter (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 405) für 25° berechnet und gilt auch für 12·5°; denn die Änderung der Dichte mit der Temperatur zwischen 12·5° und 25° C ist praktisch zu vernachlässigen.

25° C und andere daraus berechnete thermochemische Daten.

Geschätzte Fehlergrenzen bei 12·5 bzw. 25° in

Φ_m: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 2$ cal/Mol H_2O.

L_m: aus Anschlusswert $F_4 \approx \pm 6$ bzw. 2 cal/Mol (gleich für alle L_m); durch F_1 (durchschnittlich): $F_5 \approx \pm 1$ bzw. 1 cal/Mol.

Λ_m: durchschnittlich $F_6 = F_4 + \frac{3}{2} F_1 \approx \pm 8$ bzw. 4 cal/Mol (darunter F_4 für alle Λ_m gleich).

L_0: $F_7 = F_1 + F_2 + F_4 \approx \pm 8$ bzw. 5 cal/Mol.

11	12	13	14	15	16	17	18	19
$\frac{dL_m}{dT}$	$\Lambda_m^{12.5°}$	$\Lambda_m^{25°}$	$\frac{d\Lambda_m}{dT}$	Mittelwerte für das Temperaturintervall von 12·5 bis 25° C				
				ζ_m	$\bar{c}_{p_1}$	$\bar{c}_{p_2}$	c_L	C_L
$+42{\cdot}4_8$	$-4650{\cdot}3$	$-4119{\cdot}3$	$+42{\cdot}4_8$	$-30{\cdot}4_5$	$+18{\cdot}0031$	$-30{\cdot}4_5$	$+0{\cdot}99928$	$+18{\cdot}0031$
$+42{\cdot}3_4$	$-4659{\cdot}0$	$-4130{\cdot}6$	$+42{\cdot}2_7$	$-30{\cdot}3_1$	$+18{\cdot}0031$	$-30{\cdot}2_4$	$+0{\cdot}99924$	$+18{\cdot}0027$
$+42{\cdot}0_6$	$-4676{\cdot}3$	$-4153{\cdot}1$	$+41{\cdot}8_5$	$-30{\cdot}0_3$	$+18{\cdot}0030$	$-29{\cdot}8_2$	$+0{\cdot}99890$	$+17{\cdot}9998$
$+41{\cdot}7_6$	$-4689{\cdot}9$	$-4172{\cdot}7$	$+41{\cdot}3_8$	$-29{\cdot}7_3$	$+18{\cdot}0030$	$-29{\cdot}3_5$	$+0{\cdot}99824$	$+17{\cdot}9944$
$+41{\cdot}4_4$	$-4696{\cdot}5$	$-4185{\cdot}4$	$+40{\cdot}8_9$	$-29{\cdot}4_1$	$+18{\cdot}0029$	$-28{\cdot}8_6$	$+0{\cdot}99724$	$+17{\cdot}9863$
$+41{\cdot}1_1$	$-4699{\cdot}9$	$-4195{\cdot}1$	$+40{\cdot}3_8$	$-29{\cdot}0_8$	$+18{\cdot}0026$	$-28{\cdot}3_5$	$+0{\cdot}99592$	$+17{\cdot}9754$
$+40{\cdot}7_8$	$-4700{\cdot}1$	$-4202{\cdot}1$	$+39{\cdot}8_4$	$-28{\cdot}7_5$	$+18{\cdot}0022$	$-27{\cdot}8_1$	$+0{\cdot}99427$	$+17{\cdot}9621$
$+40{\cdot}4_3$	$-4697{\cdot}0$	$-4206{\cdot}4$	$+39{\cdot}2_5$	$-28{\cdot}4_0$	$+18{\cdot}0016$	$-27{\cdot}2_2$	$+0{\cdot}99231$	$+17{\cdot}9462$
$+40{\cdot}0_6$	$-4690{\cdot}9$	$-4208{\cdot}1$	$+38{\cdot}6_2$	$-28{\cdot}0_3$	$+18{\cdot}0007$	$-26{\cdot}5_9$	$+0{\cdot}99003$	$+17{\cdot}9279$
$+39{\cdot}6_7$	$-4681{\cdot}6$	$-4207{\cdot}1$	$+37{\cdot}9_6$	$-27{\cdot}6_4$	$+17{\cdot}9995$	$-25{\cdot}9_3$	$+0{\cdot}98745$	$+17{\cdot}9072$
$+39{\cdot}2_6$	$-4670{\cdot}4$	$-4204{\cdot}3$	$+37{\cdot}2_9$	$-27{\cdot}2_3$	$+17{\cdot}9979$	$-25{\cdot}2_6$	$+0{\cdot}98458$	$+17{\cdot}8843$
$+38{\cdot}8_4$	$-4657{\cdot}3$	$-4199{\cdot}6$	$+36{\cdot}6_2$	$-26{\cdot}8_1$	$+17{\cdot}9959$	$-24{\cdot}5_9$	$+0{\cdot}98141$	$+17{\cdot}8592$
$+38{\cdot}4_1$	$-4642{\cdot}1$	$-4192{\cdot}8$	$+35{\cdot}9_4$	$-26{\cdot}3_8$	$+17{\cdot}9935$	$-23{\cdot}9_1$	$+0{\cdot}97798$	$+17{\cdot}8321$
$+37{\cdot}9_8$	$-4622{\cdot}8$	$-4182{\cdot}1$	$+35{\cdot}2_6$	$-25{\cdot}9_5$	$+17{\cdot}9906$	$-23{\cdot}2_3$	$+0{\cdot}97425$	$+17{\cdot}8029$
$+37{\cdot}5_5$	$-4599{\cdot}2$	$-4167{\cdot}0$	$+34{\cdot}5_8$	$-25{\cdot}5_2$	$+17{\cdot}9872$	$-22{\cdot}5_5$	$+0{\cdot}97026$	$+17{\cdot}7717$
$+37{\cdot}1_1$	—	$-4147{\cdot}8$	—	$-25{\cdot}0_8$				
—	—	$-4146{\cdot}2$						
—	—	$-4103{\cdot}9$						
—	—	$-4081{\cdot}8$						

Der damals durchgeführte Vergleich der spezifischen Wärme von $KCl \,.\, 400\, H_2O$ (nach Tabelle 6 jetzt $c_L = 0{\cdot}9853_4$ 15°-cal) mit einem von Richards und Rowe[1]) angegebenen Wert $c_L = 0{\cdot}9853_0$ 15°-cal ist jetzt noch besser.

III. Verdünnungswärmen des RbF bei 25° C.

Auch für das RbF wurden Verdünnungswärmen gemessen, da dieses Salz unter den Alkalihalogeniden einerseits wegen des relativ grossen Kations, anderseits wegen des kleinen Fluorions eine ziemlich extreme Stellung einnimmt und daher für Vergleiche der Alkali-

[1]) Richards und Rowe, loc. cit., S. 780.

halogenide untereinander an Hand der Verdünnungswärmen ein gewisses Interesse bot.

Das verwendete Präparat war im unterzeichneten Laboratorium von G. KARAGUNIS und G. DAMKÖHLER zu osmotischen Messungen aus sehr reinem *RbCl* (theoretisches Molekulargewicht) hergestellt worden.

Tabelle 7. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von *RbF* in H_2O bei 25° C.

Präparat		Verdünnungsverhältnisse	
Aus reinstem *RbCl* hergestellt	Mol. Gew. 104·45	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 24{\cdot}60 \pm 0{\cdot}01$: $P_R = 24{\cdot}89 \pm 0{\cdot}01$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 800 \pm 2$; $K_R = 800 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) der Resultate durch systematische Unsicherheiten: bei $m_{Anf} > 0{\cdot}019$, $F_{syst} < \pm 0{\cdot}4\,\%$; bei $m_{Anf} < 0{\cdot}010$, $F_{syst} < \pm 1{\cdot}3\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol	Mittelwert cal/Mol	Wahrscheinl. Fehler des Mittelwertes, abgesehen von F_{syst} cal/Mol
m_{Anf}	m_{End}			
0·2111	0·00653	+ 91·2; + 89·4; + 89.5	+ 90	0·4
0·2111	0·0128	+ 79·9; + 83·7	+ 82	1·3
0·1562	0·00483	+ 75·4; + 76·3; + 78·5; + 66·3	+ 74	1·8
0·1013	0·00313	+ 52·5; + 74·2; + 64·6	+ 64	4·2
0·0740	0·00229	+ 59·0; + 55·4	+ 57	1·2
0·0548	0·00170	+ 48·9; + 52·5	+ 51	1·2
0·0548	0·00334	+ 46·4; + 47·7	+ 47	1·2
0·0423	0·00131	+ 41·1; + 42·3; + 48·0; + 52·3	+ 46	1·7
0·0423	0·00258	+ 41·8; + 41·2; + 47·0; + 49·2	+ 45	1·3
0·0372	0·00115	+ 47·2; + 46·6	+ 47	0·2
0·0372	0·00227	+ 46·3; + 46·0	+ 46	0·1
0·03035	0·000939	+ 51·4; + 49·3; + 49·0; + 33·8	+ 46	2·7
0·01946	0·000602	+ 22·2; + 23·1	+ 23	0·3
0·01946	0·00118	+ 19·7		
0·01902	0·00116	+ 20·7		
0·01037	0·000319	+ 26·1		
0·01037	0·000628	+ 21·2		
0·00993	0·000307	+ 30·5; + 17·1; + 14·9; + 13·3; + 14·2	+ 18	2·1
0·00993	0·000605	+ 14·1; + 15·4	+ 15	0·5

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Als Berechnungsunterlagen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Die Messungen der Verdünnungswärmen des RbF waren allerdings, vor allem in grosser Verdünnung, nicht mit der gleichen Genauigkeit wie bei den übrigen Salzen durchführbar, was auch bei anderen Alkalifluoriden schon beobachtet worden war. Die Ursache

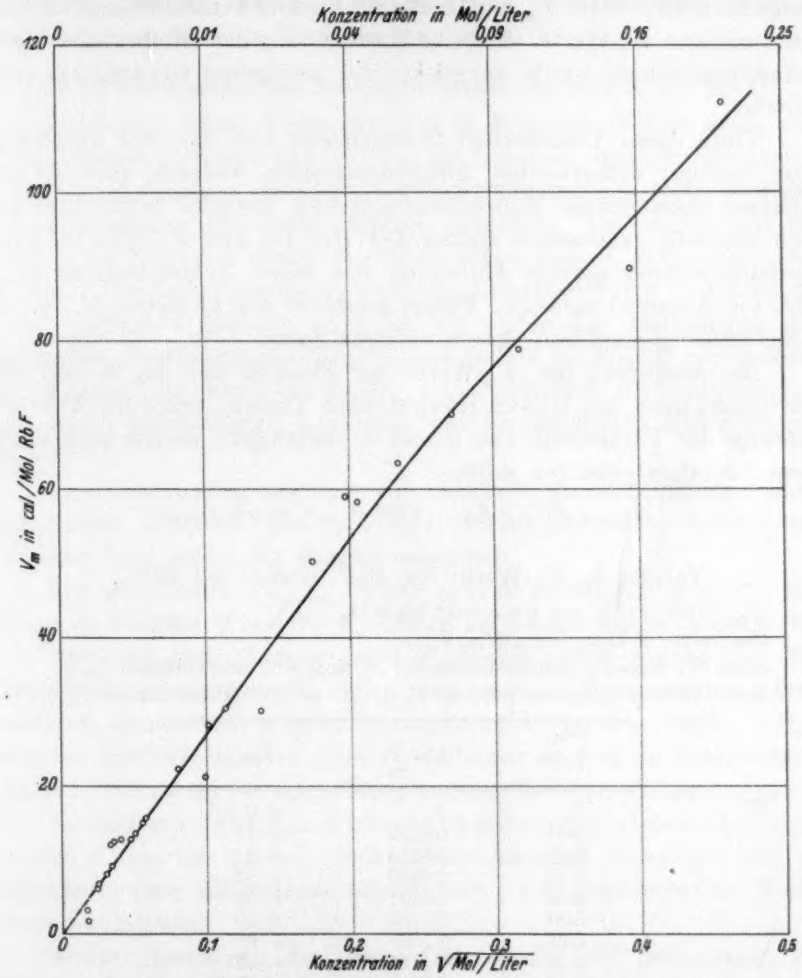


Fig. 3. Integrale Verdünnungswärmen des RbF bei 25° C.

dieser Störungen hängt vielleicht mit der chemischen Sonderstellung des Fluors zusammen, sei es nun, dass die Glaswände des Calorimeters trotz ihres Überzugs mit Vaseline schwach angegriffen wurden, oder dass geringe Adsorptionswärmen auftraten. Da uns in absehbarer

Zeit für das *RbF* kaum bessere Messungen zugänglich sein werden, mögen die Resultate trotzdem mit dem genannten Vorbehalt geringerer Genauigkeit angegeben werden, damit man Vergleiche anstellen kann.

Die Messdaten gibt in üblicher Weise die Tabelle 7 wieder. Fig. 3 zeigt die interpolierte V_m-Kurve und die Tabelle 8 enthält einige daraus entnommene V_m-Werte. Auf eine Ausrechnung der differentialen Verdünnungswärmen wurde angesichts der geringeren Genauigkeit verzichtet.

Trotz dieser Unsicherheit unterscheidet sich das *RbF* zweifellos von anderen untersuchten Alkalihalogeniden dadurch, dass es im höheren untersuchten Konzentrationsgebiet, übrigens in Analogie zu den ebenfalls gemessenen Salzen *LiF* (Nr. 16) und *KF* (Nr. 9), eine verhältnismässig geringe Abbiegung von seiner Anfangsneigung A_{exp} (bei $\sqrt{m}$-Abszisse) aufweist. Ferner besitzt es den kleinsten A_{exp}-Wert aller bisher gemessenen ein-ein-wertigen Salze.

Die Abstufung der V_m-Werte der Fluoride des *Li*, *K* und *Rb* entspricht nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, unter der Voraussetzung der Parallelität von a und r, derjenigen, welche man nach dem Atombau erwarten sollte:

$$A_{LiF} > A_{KF} > A_{RbF}, \text{ also } a_{LiF} < a_{KF} < a_{RbF}.$$

Tabelle 8. V_m-Werte für *RbF* in H_2O bei 25° C.

$A_{exp} = 268 \pm 7\%$ aus $\sqrt{m} = 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}12$.
Geschätzte Fehlergrenzen[1]) in V_m:
durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 6\%$ einschliesslich F_{syst};
durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 < \pm 3$ cal/Mol (gleich für alle V_m).

$\sqrt{m}$	$100 \cdot \frac{n_2}{n_1}$ [2])	V_m
0	0	+ 0
0·04	0·0029	+ 11
0·08	0·0115	+ 21
0·12	0·0259	+ 32
0·16	0·0461	+ 43
0·20	0·0720	+ 53
0·24	0·1028	+ 63
0·28	0·1414	+ 72
0·32	0·1845	+ 81
0·36	0·234	+ 89
0·40	0·288	+ 97
0·44	0·349	+105
0·48	0·415	+113

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Spalte 2 ist unter der Annahme $\delta_{Lös} = 1$ berechnet, was weniger als 0·5 % Fehler ausmacht und angesichts F_1 zulässig ist.

Hiernach scheinen also beim RbF, dessen Kation den grössten Radius unter diesen drei Salzen besitzt, die interionischen Kräfte besonders klein, hingegen beim LiF mit der grössten Anfangsneigung unter den gemessenen Alkalihalogeniden besonders gross zu sein. Es sei daran erinnert, dass in Analogie hierzu die Löslichkeit des LiF die kleinste unter den Alkalihalogeniden ist[1]).

IV. Verdünnungs- und Lösungswärmen des $CaSO_4$ bei 25° C.

Nach den ersten Versuchen von G. Messner (Nr. 9) sowie aus theoretischen Gründen (Nr. 18) war zu erwarten, dass die integralen Verdünnungswärmen zwei-zwei-wertiger Salze noch in recht geringen Konzentrationen erhebliche Beträge aufweisen. Da speziell für das $CaSO_4$ die Kenntnis dieser V_m-Werte schon einmal, gelegentlich der Prüfung des Zusammenhangs zwischen Lösungswärmen und Löslichkeit, erwünscht gewesen wäre (Nr. 4), wurde die Bestimmung der integralen Verdünnungswärmen dieses Salzes in Angriff genommen. Die mässige Löslichkeit von $CaSO_4 . 2\,H_2O$ gestattet, die Untersuchung mit nicht übersättigten Lösungen nur bis zu 0·0156 molar auszuführen.

Zur Verwendung gelangte ein mehrfach umkristallisiertes, analysenreines Präparat $CaSO_4 . 2\,H_2O$, dessen analytisch bestimmter Wassergehalt genau der Formel entsprach.

Die gemessenen $V_{m_{\text{Anf}}\,m_{\text{End}}}$-Werte sind in Tabelle 9 angegeben, aus denen in üblicher Weise die V_m-Kurve aufgestellt wurde (Tabelle 10).

Die verhältnismässig grossen V_m-Werte gaben Anlass, den Zusammenhang der früher (Nr. 4) bei verschiedenen Temperaturen calorimetrisch gemessenen ganzen Lösungswärmen L_s des $CaSO_4 . 2\,H_2O$ mit der Löslichkeitskurve genauer als bisher möglich zu untersuchen. Es war damals L_s bei allen Temperaturen in erster Näherung gleich der für diesen Vergleich in Wirklichkeit notwendigen letzten Lösungswärme Λ_s gesetzt worden. Aus unseren neueren Messungen war zu schliessen, dass die frühere Gleichsetzung nur annähernd zu Recht bestehen konnte.

Unter Benutzung des früher (Nr. 4) für 25° gefundenen L_s-Wertes -454 cal/Mol ± 20 als Anschlusswert ergeben sich die in Fig. 4 eingezeichneten L_m- und Λ_m-Kurven.

Zur Ergänzung wurden in einigen Versuchen die integralen Lösungswärmen von $CaSO_4 . 2\,H_2O$ im Differentialcalorimeter direkt ge-

[1]) Vgl. hierzu K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921.

Tabelle 9. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf} m_{End}}$ von $CaSO_4$ in H_2O bei 25° C.

Präparat		Verdünnungsverhältnisse	
Analysenrein, mehrmals umkrist.	Mol. Gew. 136·14	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 24{\cdot}60 \pm 0{\cdot}01$ bzw. $93{\cdot}60 \pm 0{\cdot}03$; $P_R = 24{\cdot}89 \pm 0{\cdot}01$ bzw. $93{\cdot}70 \pm 0{\cdot}03$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 850$ bzw. 800 ± 2; $K_R = 850$ bzw. 800 ± 2

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) der Resultate durch systematische Unsicherheiten: bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00395$, $F_{syst} < \pm 0{\cdot}8\,\%$; bei $m_{Anf} < 0{\cdot}002$, $F_{syst} < \pm 1{\cdot}3\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[2]) cal/Mol	Mittelwert cal/Mol	Wahrscheinl. Fehler des Mittelwertes, abgesehen von F_{syst} cal/Mol
m_{Anf}	m_{End}			
0·0156	0·000457	+ 557		
0·0140	0·000430	+ 548; + 544; + 549	+ 547	1·0
0·0140	0·000435	+ 538; + 522; + 542	+ 534	4·1
0·0140	0·000848	+ 504; + 482	+ 493	7·2
0·0140	0·000857	+ 465; + 476	+ 470	3·7
0·00790	0·000229	+ 473; + 479	+ 476	1·9
0·00790	0·000232	+ 485; + 492	+ 488	2·1
0·00790	0·000451	+ 426		
0·00790	0·000456	+ 433		
0·00395	0·000114	+ 387; + 375; + 379	+ 380	2·5
0·00395	0·000116	+ 384; + 389	+ 386	1·6
0·00395	0·000226	+ 368; + 345; + 344	+ 352	5·2
0·00395	0·000228	+ 354; + 347	+ 351	2·3
0·0020	0·0000579	+ 252; + 296	+ 274	15
0·0020	0·0000586	+ 258; + 292	+ 275	11
0·0020	0·0001145	+ 247; + 275; + 246; + 267	+ 259	4·8
0·0020	0·0000615	+ 303; + 296	+ 300	2·2
0·000790	0·0000231	+ 188		
0·000790	0·0000456	+ 190		
0·000790	0·0000871	+ 137; + 138	+ 137	0·4
0·000790	0·000164	+ 130; + 105	+ 118	8
0·000395	0·0000435	+ 43; + 76	+ 60	11

messen. Es wurde so gefunden bei $m = 0{\cdot}000831$ $L_m = +51$ cal/Mol und bei $m = 0{\cdot}000893$ $L_m = +55$ cal/Mol. Diese Werte liegen befriedigend auf der L_m-Kurve (siehe $\overset{\wedge}{\times}$ in Fig. 4). Es ist damit gezeigt, dass sich das Differentialcalorimeter auch zur Messung sehr kleiner Lösungswärmen eignet.

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Als Berechnungsunterlagen mit zu grosser Genauigkeit angegeben.

Tabelle 10 enthält für runde Konzentrationen ausser den V_m-Werten die aus Fig. 4 entnehmbaren Werte für Φ_m, L_m und Λ_m.

Die aus dem gemessenen Konzentrationsintervall $\sqrt{m} = 0{\cdot}010$ bis $0{\cdot}015$ entnommene Anfangsneigung $A_{\exp}$ dieses zwei-zwei-wertigen Salzes ist, soweit die bisherigen Messungen dies zu sagen gestatten

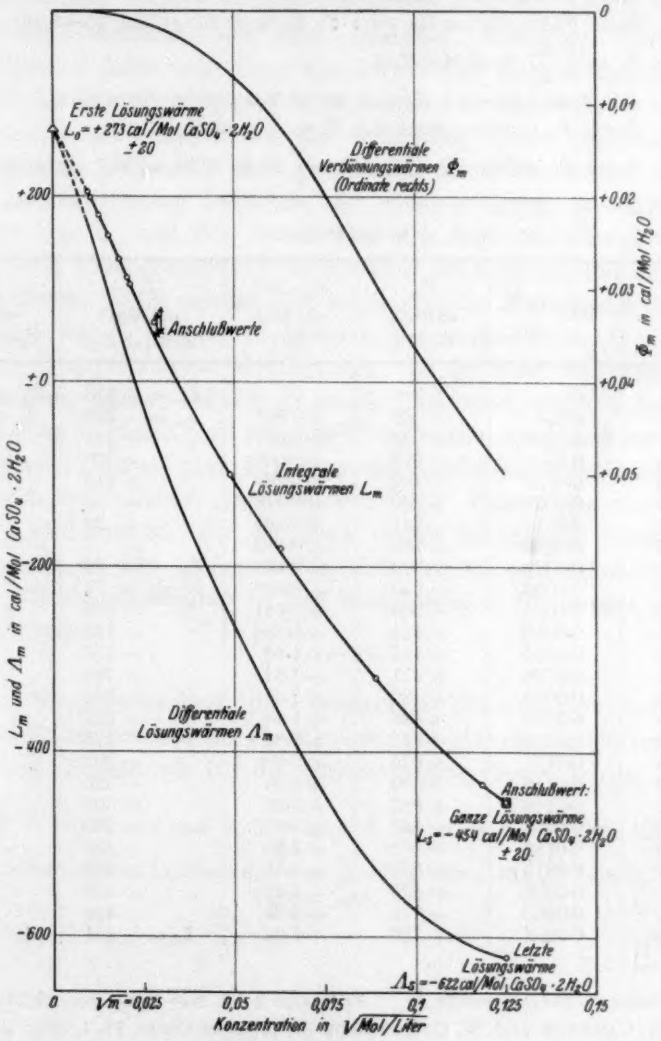


Fig. 4. Integrale und differentiale Lösungs- und Verdünnungswärmen des $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei 25° C.

Tabelle 10. V_m-, Φ_m-, L_m- und Λ_m-Werte für $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in H_2O bei 25° C.

$A_{exp} = 7100 \pm 5\%$ aus $\sqrt{m} = 0{\cdot}010$ bis $0{\cdot}015$.

Anschlusswert: $L_s = -454$ cal/Mol für $100 \cdot \frac{n_2}{n_1} = 0{\cdot}0282$.

Geschätzte Fehlergrenzen[1]) in

V_m: durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 8$ cal/Mol einschl. F_{syst}; durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 25$ cal/Mol (gleich für alle V_m).

Φ_m: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 8$ cal/Mol H_2O.

L_m: aus Anschlusswert: $F_4 \approx \pm 20$ cal/Mol (gleich für alle L_m); durch F_1 (durchschnittlich): $F_5 \approx \pm 8$ cal/Mol.

Λ_m: durchschnittlich: $F_6 = F_4 + F_5 + \frac{1}{2} F_1 \approx \pm 32$ cal/Mol (darunter F_4 für alle Λ_m gleich).

L_0: $F_7 = F_1 + F_2 + F_4 \approx \pm 50$ cal/Mol.

$\sqrt{m}$	$100 \cdot \frac{n_2}{n_1}$ [2])	V_m cal/Mol $CaSO_4$	$\Phi_m \cdot 10^2$ cal/Mol H_2O	L_m cal/Mol $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Λ_m cal/Mol $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
0	0	0	0	$L_0 = +273$	$L_0 = +273$
0·005	$0{\cdot}0_45$	+ 35	+ 0·001	$L_m = +238$	$\Lambda_m = +222$
0·010	$0{\cdot}0_318$	+ 72	+ 0·007	+ 201	+ 162
0·015	$0{\cdot}0_341$	+ 113	+ 0·026	+ 160	+ 97
0·020	$0{\cdot}0_372$	+ 157	+ 0·062	+ 116	+ 30
0·025	0·0011	+ 200	+ 0·118	+ 73	− 31
0·030	0·0016	+ 241	+ 0·194	+ 32	− 87
0·035	0·0022	+ 280	+ 0·286	− 7	− 136
0·040	0·0029	+ 316	+ 0·402	− 43	− 182
0·045	0·0036	+ 350	+ 0·538	− 77	− 224
0·050	0·0045	+ 383	+ 0·691	− 110	− 263
0·055	0·0055	+ 414	+ 0·886	− 141	− 303
0·060	0·0065	+ 443	+ 1·10	− 170	− 339
0·065	0·0076	+ 471	+ 1·37	− 198	− 377
0·070	0·0089	+ 499	+ 1·66	− 226	− 414
0·075	0·0102	+ 525	+ 1·98	− 252	− 448
0·080	0·0116	+ 551	+ 2·31	− 278	− 480
0·085	0·0131	+ 575	+ 2·66	− 302	− 508
0·090	0·0146	+ 599	+ 3·04	− 326	− 533
0·095	0·0163	+ 622	+ 3·36	− 349	− 554
0·100	0·0181	+ 643	+ 3·65	− 370	− 571
0·105	0·0199	+ 663	+ 3·90	− 390	− 586
0·110	0·0219	+ 681	+ 4·18	− 408	− 598
0·115	0·0239	+ 698	+ 4·42	− 425	− 608
0·120	0·0260	+ 713	+ 4·74	− 440	− 616
0·125	0·0282	+ 727	+ 5·02	$L_s = -454$	$\Lambda_s = -622$

[1]) Siehe S. 351, Fussnote 1. [2]) Spalte 2 ist mit Hilfe der Dichteangaben von F. K. Cameron und W. O. Robinson (J. physical Chem. **14**, 1, 569. 1910) und W. D. Harkins und H. M. Paine (J. Am. chem. Soc. **41**, 1161. 1919) für 25° berechnet und gilt aus dem gleichen Grunde, wie oben beim KNO_3, auch für 12·5°.

und wie schon früher (Nr. 16, 18) erläutert, merklich grösser, als es das Grenzgesetz verlangt. Hierdurch war der Fortschritt der unter Berücksichtigung der höheren Glieder erfolgten genaueren Auswertung der DEBYE-HÜCKELschen Grundgleichung auch von seiten der Verdünnungswärmen klargelegt worden.

Nach Fig. 4 besteht zwischen $L_0 = +273$ cal/Mol und $\Lambda_s = -622$ cal/Mol ein Unterschied von fast 1 kcal/Mol. Gesättigte $CaSO_4$-Lösungen können daher trotz ihrer nur 0·0156 mol. Konzentration kaum als ideal verdünnte Lösungen angesprochen werden.

Zugleich ist hiermit nun die Erklärung dafür gegeben, dass sich trotzdem schon in der erwähnten früheren Arbeit (Nr. 4) eine Übereinstimmung zwischen der Temperatur $t = 33{\cdot}4°$ für den Nullwert von L_s und der damals aus den Löslichkeitsangaben ungefähr gleich gross geschätzten Temperatur des Löslichkeitsmaximums ergeben hatte. Diese erklärt sich heute aus der Krümmung der V_m- und damit der L_m-Kurve in höheren Konzentrationen, demzufolge $L_s - \Lambda_s$ nur etwa 168 cal/Mol beträgt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Temperatur, bei der Λ_s gleich Null wird, etwas höher liegt als 33·4°, wo L_s gleich Null ist. Die Übereinstimmung zwischen dieser Temperatur ($>33{\cdot}4°$) und derjenigen des Löslichkeitsmaximums, das auch nach den neueren Angaben von E. P. PARTRIDGE und A. H. WHITE[1]) zwischen 30° und 40° liegt, dürfte heute wohl noch besser ausfallen als in dem früheren Vergleich, wo kleine restliche Diskrepanzen auf Unsicherheiten in den beiderseitigen Messungen zurückgeführt wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik sowie der Münchener Universitätsgesellschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) E. P. PARTRIDGE und A. H. WHITE, J. Am. chem. Soc. **51**, 360. 1929.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
August 1930.

Über die Kapillaraktivität organischer Substanzen in wässerigen Salzlösungen.

Von

P. P. Kosakewitsch und N. S. Kosakewitsch.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 30.)

Li-Halogenide erhöhen die Kapillaraktivität von Phenol, *o*-Kresol, Thymol und Menthol. Die maximale Oberflächenkonzentration eines kapillaraktiven Stoffes ist vom Salzgehalt unabhängig. Für die Oberflächenschicht aller untersuchten Lösungen, mit Ausnahme von Menthol, besteht die Gleichung von E. K. Rideal: $\frac{FA}{RT} = \frac{B}{RT} F + x$. Die aus der Oberflächenspannung ermittelte relative Aktivität von C_6H_5OH in Salzlösungen stimmt mit den direkten Aktivitätsmessungen gut überein.

Einleitung.

R. P. Worley[1]) und Berczeller[2]) stellten nach den ersten Beobachtungen von J. Traube[3]) fest, dass die Kapillaraktivität organischer Stoffe durch Neutralsalze gesteigert wird. W. Seith[4]) verband als erster quantitativ diese Tatsache mit der Hydratation von Salzen und berechnete diese letztere für eine Reihe von *Na*- und *K*-Salzen, zu welchem Zweck er sich der Alkohole und des Anilins bediente. Die Methode von W. Seith wurde später in abgeänderter Form auch von H. Freundlich und A. Schnell[5]) zur Bestimmung der Hydratation von zahlreichen Salzen angewandt. Unter diesen fehlen aber fast gänzlich die *Li*-Salze, was übrigens durchaus verständlich ist, weil diese Salze in den verwendeten kapillaraktiven Stoffen löslich sind[6]). In diesem Falle sind ja die Verhältnisse viel komplizierter[7]) und die Hydratation lässt sich aus der Oberflächenspannung nicht mehr berechnen. Nun wollten wir in dieser Arbeit auch einmal solche Stoffe untersuchen, welche zur Bestimmung der Hydratation von

---

[1]) R. P. Worley, J. chem. Soc. London **105**, 263. 1914. [2]) Berczeller, Bioch. Z. **66**, 173. 1914. [3]) J. Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2644. 1887. [4]) W. Seith, Z. physikal. Ch. **117**, 257. 1925. [5]) H. Freundlich und A. Schnell, Z. physikal. Ch. **133**, 151. 1928. [6]) Zwar hat es Seith versucht, die Hydratation von *LiCl* zu berechnen, die Zahlen fielen aber aus diesem Grunde viel zu niedrig aus. [7]) W. Herz und E. Knaebel, Z. physikal. Ch. **131**, 396. 1928. Auch unsere Arbeit: Z. physikal. Ch. **136**, 196. 1928. **138**, 160. 1928.

Li-Salzen geeignet wären. Es wurden Phenol, *o*-Kresol, Thymol und Menthol gewählt, unter anderem weil es uns wünschenswert erschien, Stoffe von sehr verschiedener Löslichkeit und Kapillaraktivität zu benutzen[1]).

Die Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung haben wir nach der Steighöhenmethode gemessen, wozu wir uns wieder des einfachen und bequemen Apparats von v. DALLWITZ-WEGNER[2]) bedient haben. Die Salze standen uns in genügend reinem Zustand zur Verfügung, Phenol wurde durch Ausfrieren gereinigt, Thymol und Menthol waren pharmazeutische Reinpräparate. Was aber den *o*-Kresol anbetrifft, so mussten wir uns leider mit einer kleinen Menge eines Kahlbaumschen Sammlungspräparats begnügen.

Von den von uns untersuchten Stoffen besitzt Menthol die grösste Kapillaraktivität; um die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels z. B. um 10 Dyn herabzusetzen, sind $9{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ Grammol C_6H_5OH pro Liter, $3{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$ Grammol *o*-Kresol, $13{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Grammol Thymol oder $7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ Grammol Menthol erforderlich; die Oberflächenspannung einer 3 norm. *LiCl*-Lösung wird um denselben Betrag sogar von nur $1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Grammol Menthol pro Liter erniedrigt.

Die $\sigma - c$-Kurven aller hier untersuchten Stoffe, mit Ausnahme von Phenol, haben einen zu der Konzentrationsachse konkav gekrümmten Anfangsteil, genügen also in diesem Gebiet der Gleichung von SZYSZKOWSKI nicht; ganz analog verhalten sich, wie bekannt, auch andere sehr kapillaraktive Stoffe, z. B. höhere Fettsäuren usw.

Unsere Messungen am Phenol stimmen mit den Resultaten von A. GOARD und E. K. RIDEAL[3]) sehr gut überein, für Thymol verläuft unsere $\sigma - c$-Kurve der von P. R. EDWARDS[4]) gefundenen ganz parallel, nur liegen unsere Zahlen bedeutend niedriger, wohl infolge des zu hohen Werts, welchen P. R. EDWARDS für die Oberflächenspannung des reinen Wassers angibt (74·81 Dyn/cm[3] bei 17·5°). Bei *o*-Kresol verläuft unsere $\sigma - c$-Kurve etwas steiler, als dies aus Messungen von A. FRUMKIN, A. DONDE und R. KULVARSKAJA[5]) hervorgeht; wahr-

---

[1]) Löslichkeit: Phenol 0·885 Grammol pro Liter, *o*-Kresol 0·227, Thymol $60{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ und Menthol $22{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$. [2]) v. DALLWITZ-WEGNER, Koll. Z. **38**, 205. 1926. [3]) A. GOARD und E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London **127**, 1668. 1925. [4]) P. R. EDWARDS, J. chem. Soc. London **127**, 744. 1925. [5]) A. FRUMKIN, A. DONDE und R. KULVARSKAJA, Z. physikal. Ch. **123**, 327. 1926.

scheinlich enthielt das von uns benutzte Präparat etwas meta- oder para-Kresol.

Die Resultate sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. c bedeutet die Konzentration des kapillaraktiven Stoffes in Grammol pro Liter Lösung, σ die Oberflächenspannung in Dyn/cm. Die Einwirkung von verschiedenen *Li*-Salzen (*LiCl*, *LiBr* und *LiJ*) auf die Gestalt der $\sigma - c$-Kurven von kapillaraktiven Stoffen wurde am Phenol und Thymol untersucht. Die an Thymol gewonnenen Resultate sind

Tabelle 1. Oberflächenspannung von Phenollösungen.

	$c \cdot 10^1$	d_4^t°	σ		$c \cdot 10^1$	d_4^t°	σ
H_2O $t = 21{\cdot}5°$	4·26	0·999	45·7$_8$	norm. *LiBr* $t = 21{\cdot}0°$	4·15	1·060	43·5$_8$
	3·56	0·999	48·1$_0$		2·70	1·060	48·9$_1$
	2·16	0·998	53·7$_7$		1·58	1·060	55·4$_1$
	1·25	0·998	59·8$_0$		0·63	1·060	64·8$_9$
	0·65	0·997	64·9$_6$		0·29	1·060	69·3$_8$
	0·28	—	69·3$_7$		0·00	1·058	73·2$_0$
	0·00	—	72·3$_0$				
norm. *LiCl* $t = 21{\cdot}5°$	4·17	1·024	42·7$_1$	norm. *LiJ* $t = 21{\cdot}5°$	4·02	1·078	44·2$_6$
	2·86	1·024	47·6$_6$		2·35	1·078	51·9$_1$
	1·61	1·023	59·9$_8$		1·40	1·078	58·1$_9$
	0·76	1·022	62·1$_6$		0·70	1·078	64·5$_9$
	0·31	1·022	68·6$_4$		0·29	1·078	69·3$_6$
	0·00	1·022	73·6$_0$		0·00	1·077	72·7$_0$

Tabelle 2. Oberflächenspannung von Thymollösungen.

	$c \cdot 10^4$	σ		$c \cdot 10^4$	σ		$c \cdot 10^4$	σ
H_2O $t = 18{\cdot}5°$	54·10	49·4$_8$	0·990 norm. *LiCl* $t = 18{\cdot}5°$ $d = 1{\cdot}022$	26·37	52·1$_4$	norm. *LiBr* $t = 19{\cdot}0°$ $d = 1{\cdot}059$	26·19	53·2$_0$
	43·43	51·7$_9$		17·92	56·1$_7$		15·70	58·0$_8$
	34·75	53·7$_1$		9·03	62·0$_2$		6·62	65·0$_1$
	26·95	56·21		5·39	65·8$_9$		0·00	73·5$_5$
	21·72	58·2$_8$		2·16	70·4$_2$	norm. *LiJ* $t = 19{\cdot}0°$ $d = 1{\cdot}083$	25·47	55·9$_6$
	10·89	64·1$_9$		0·00	73·6$_7$		14·87	61·0$_6$
	5·44	68·8$_0$					6·64	67·1$_0$
	0·00	72·3$_8$					3·04	70·7$_5$
							0·00	73·0$_5$

Tabelle 3. Oberflächenspannung von *o*-Kresollösungen.

	$c \cdot 10^2$	σ		$c \cdot 10^2$	σ
H_2O $t = 21°$	23·01	40·9$_2$	H_2O. $t = 21°$	1·45	67·2$_7$
	17·93	42·8$_1$		0·00	72·3$_1$
	11·94	47·8$_1$	1·004 norm. *LiCl* $t = 21°$ $d = 1{\cdot}022$	7·10	49·4$_4$
	8·16	52·2$_7$		4·79	55·3$_1$
	7·26	53·9$_4$		2·87	60·6$_8$
	4·75	57·9$_4$		1·43	66·8$_7$
	3·23	61·9$_8$		0·00	73·5$_6$

Tabelle 4. Oberflächenspannung von Menthollösungen.

	$c \cdot 10^4$	σ		$c \cdot 10^4$	σ		$c \cdot 10^4$	σ
H_2O $t = 21{\cdot}2°$	21·09	$48{\cdot}9_9$	norm. *LiBr* $t = 20{\cdot}5°$ $d = 1{\cdot}058$	20·57	$46{\cdot}0_4$	2 norm. *LiCl* $t = 21{\cdot}2°$ $d = 1{\cdot}04$	10·09	$46{\cdot}3_1$
	15·85	$51{\cdot}8_9$		10·71	$54{\cdot}1_4$		6·68	$49{\cdot}0_3$
	14·06	$52{\cdot}6_7$		7·29	$58{\cdot}1_6$		3·26	$57{\cdot}4_0$
	10·55	$55{\cdot}9_8$		5·42	$61{\cdot}3_2$		1·62	$70{\cdot}3_7$
	8·45	$58{\cdot}1_0$		4·38	$64{\cdot}0_8$		1·17	$72{\cdot}5_7$
	7·01	$60{\cdot}1_0$		3·23	$68{\cdot}1_8$		0·73	$73{\cdot}7_1$
	6·03	$61{\cdot}5_1$		1·21	$71{\cdot}5_2$		0·00	$75{\cdot}1_8$
	5·28	$62{\cdot}6_1$		0·00	$73{\cdot}1_8$		4·95	$45{\cdot}9_2$
	4·22	$65{\cdot}2_2$	norm. *LiCl* $t = 20{\cdot}7°$ $d = 1{\cdot}021$	10·32	$51{\cdot}5_2$	3 norm. *LiCl* $t = 21{\cdot}7°$ $d = 1{\cdot}065$	4·09	$46{\cdot}7_7$
	3·01	$68{\cdot}1_3$		7·27	$56{\cdot}4_5$		2·55	$51{\cdot}0_7$
	2·34	$69{\cdot}2_3$		4·69	$62{\cdot}0_0$		1·10	$67{\cdot}5_6$
	1·40	$70{\cdot}1_4$		3·76	$64{\cdot}7_7$		0·58	$74{\cdot}6_1$
	1·00	$70{\cdot}6_4$		2·94	$68{\cdot}1_7$		0·00	$76{\cdot}5_7$
	0·60	$71{\cdot}1_6$		2·52	$70{\cdot}1_1$			
	0·00	$72{\cdot}1_6$		2·17	$70{\cdot}6_2$			
				1·38	$72{\cdot}0_6$			
				0·00	$73{\cdot}6_0$			

auf Fig. 1 dargestellt. Es geht aus der Zeichnung ohne weiteres hervor, dass die bekannte lyotrope Anionenreihe $Cl > Br > J$ auch in diesem Falle besteht; ganz analog verhalten sich die Phenollösungen.

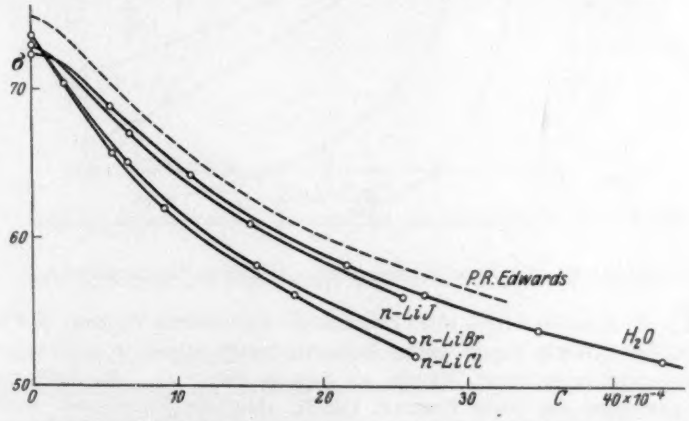


Fig. 1. Oberflächenspannung von salzhaltigen Thymollösungen.

Den Verlauf der $\sigma - c$-Kurve bei verschiedenen Konzentrationen ein und desselben Salzes (*LiCl*) haben wir an Menthollösungen untersucht. Graphisch sind diese Resultate auf Fig. 2 dargestellt. Mit wachsendem Salzgehalt nimmt die Kapillaraktivität des Menthols stark zu. Besonders starke Zunahme erfährt sie beim Übergang von normaler *LiCl*-Lösung zu der 2 norm. Bei einer ähnlichen Unter-

suchung von C_6H_5OH-Lösungen konnten GOARD und RIDEAL einen ganz normalen Verlauf der Salzwirkung feststellen, also, dass bei grösseren Salzkonzentrationen die neu hinzukommende (gleiche) Salzmenge immer kleineren Einfluss ausübt. Auch in manchen anderen Hinsichten ist das Verhalten von Menthollösungen eigenartig (siehe weiter unten).

Berechnet man mit Hilfe der GIBBSschen Gleichung in angenäherter Form (also unter Benutzung von Konzentrationen anstatt Aktivitäten) die an der Grenzfläche Luft—Lösung adsorbierte Stoffmenge (Γ Grammol pro 1 cm²), so erhält man Γ—c-Kurven, welche im Anfangsteil sehr schnell ansteigen und durch ein Maximum verlaufen; dann nehmen die Γ-Werte wieder ab. In dem ansteigenden Teil haben

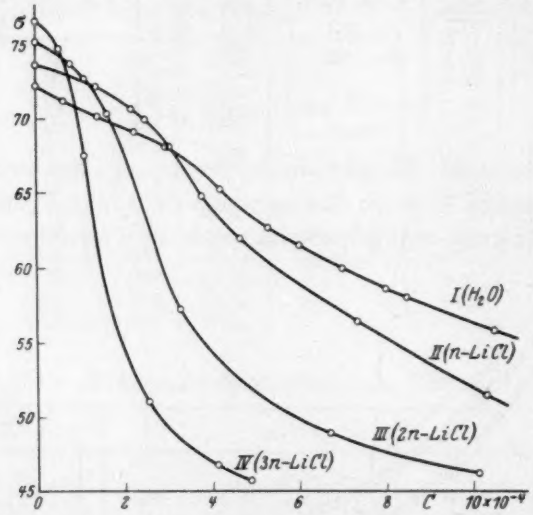


Fig. 2. Oberflächenspannung von salzhaltigen Menthollösungen.

diese Kurven manchmal noch einen Knick (z. B. *o*-Kresol und Thymol). Bei Menthol erfahren die Γ-Werte bei grösseren Konzentrationen wieder eine Zunahme und gelangen sogar zu grösseren Werten, als dies im Punkt Γ_{max} im Anfangsteil der Kurve geschehen war (siehe Kurve *I*, Fig. 3). Ähnliche Verhältnisse wurden bekanntlich an sehr kapillaraktiven Stoffen schon öfters beobachtet[1]).

In Salzlösungen wird die maximale Adsorption bei kleineren Konzentrationen des kapillaraktiven Stoffes erreicht. Auch der Wert Γ_{max} steigt dabei um einen grossen Betrag an; besonders scharf ausgeprägt ist diese Salzwirkung bei Menthol (siehe Fig. 3). Man erhält also den Eindruck, als ob die Salze nicht nur die Aktivität des Nichtelektrolyten, sondern auch den Orientierungsgrad der Molekeln in der Oberflächenschicht erhöht hätten.

[1]) Zahlreiche Beispiele bei JAMES MACBAIN und ROBERT DUBOIS (J. Am. chem. Soc. **51**, 3542 bis 3547. 1929).

GOARD und RIDEAL[1]) an *NaCl*-haltigen Phenollösungen und neuerdings SVEN PALITZSCH[2]) am Urethan haben aber gezeigt, dass der letztere Effekt nur scheinbar ist. Benutzt man nämlich zur Berechnung der Adsorption Aktivitäten, so werden die Γ_{max}-Werte vom Salzgehalt völlig unabhängig. Wir konnten dies auch an *LiCl*- bzw. *LiBr*-haltigen Phenollösungen bestätigen.

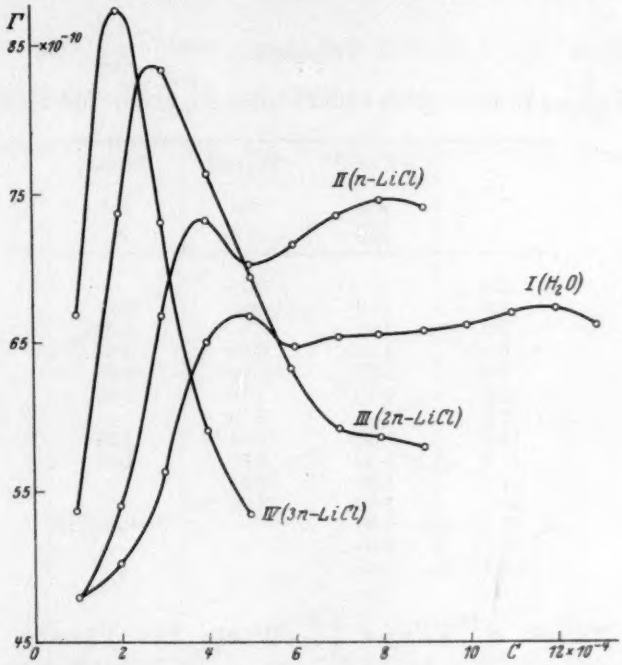


Fig. 3. Adsorption von Menthol an der Grenzfläche Lösung—Luft.

Berechnung der Aktivität aus der Oberflächenspannung.

Vor einigen Jahren haben R. K. SCHOFIELD und E. K. RIDEAL[3]) für die Oberflächenschicht von Lösungen kapillaraktiver Stoffe eine Zustandsgleichung aufgestellt, die der bekannten Gleichung von AMAGAT analog ist:

$$\frac{FA}{RT} = \frac{B}{RT} F + x.$$

Es bedeutet hier $F = \sigma_0 - \sigma$ also die Erniedrigung der Oberflächenspannung, A das Areal, welches 1 Grammol der kapillaraktiven Sub-

[1]) GOARD und RIDEAL, J. chem. Soc. London **127**, 1668. 1925. [2]) SVEN PALITZSCH, Z. physikal. Ch. **147**, 54. 1930. [3]) R. K. SCHOFIELD und E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) **109**, 69. 1925.

stanz auf der Oberfläche der Lösung bedeckt. B und x sind Konstanten. Sven Palitzsch[1]) hat vor kurzem hervorgehoben, dass diese Gleichung in Kombination mit der Gleichung von Gibbs die Berechnung der relativen Aktivität eines Nichtelektrolyten in Salzlösungen ermöglicht; es werden nämlich für gleiche F auch gleiche Aktivitäten

Tabelle 5.

F- und $\frac{FA}{RT}$-Werte für *o*-Kresol, Thymol und Menthol.

F	*o*-Kresol $\frac{FA}{RT}$	Thymol $\frac{FA}{RT}$	Menthol $\frac{FA}{RT}$
3·2	—	0·75	—
4·0	1·10	0·80	0·37
5·0	1·00	—	0·52
6·3	1·10	0·90	0·67
7·9	1·10	1·00	0·85
10·0	1·10	1·10	1·05
11·2	—	1·15	—
12·6	1·30	1·30	1·25
15·8	1·50	1·65	1·50
17·8	1·60	1·85	—
20·0	1·80	2·00	—
22·4	2·00	—	—
25·1	2·00	—	—
28·2	2·40	—	—

Tabelle 6. F- und $\frac{FA}{RT}$-Werte für Phenol.

F	Ohne Salz Konzentr. $\frac{FA}{RT}$	Ohne Salz Aktivität $\frac{FA}{RT}$	Norm. *LiCl* Aktivität $\frac{FA}{RT}$	Norm. *LiBr* Aktivität $\frac{FA}{RT}$
6·3	—	0·90	1·00	0·95
7·9	—	0·90	1·05	1·00
8·4	0·90	—	—	—
10·0	1·10	1·10	0·95	1·05
11·2	—	1·10	—	—
12·6	1·40	1·20	1·10	1·15
14·1	—	1·30	—	—
15·8	1·50	1·50	1·40	1·30
17·8	1·55	1·50	1·50	1·40
20·0	1·70	1·60	1·60	1·60
22·4	2·10	1·80	—	—
25·1	2·60	—	—	—

[1]) Sven Palitzsch, Z. physikal. Ch. **147**, 54. 1930.

gefolgert. Da es von uns versucht wurde, zwecks Hydratationsbestimmungen die relative Aktivität von geeigneten Nichtelektrolyten auf möglichst verschiedenen Wegen zu berechnen, so haben wir nun an unseren Systemen auch die Gleichung von SCHOFIELD und RIDEAL geprüft.

Die F- bzw. $\frac{FA}{RT}$-Werte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Trägt man die $\frac{FA}{RT}$- und F-Werte als Ordinaten und Abszissen auf, so verlangt die Gleichung, dass man eine Gerade erhält. SCHOFIELD

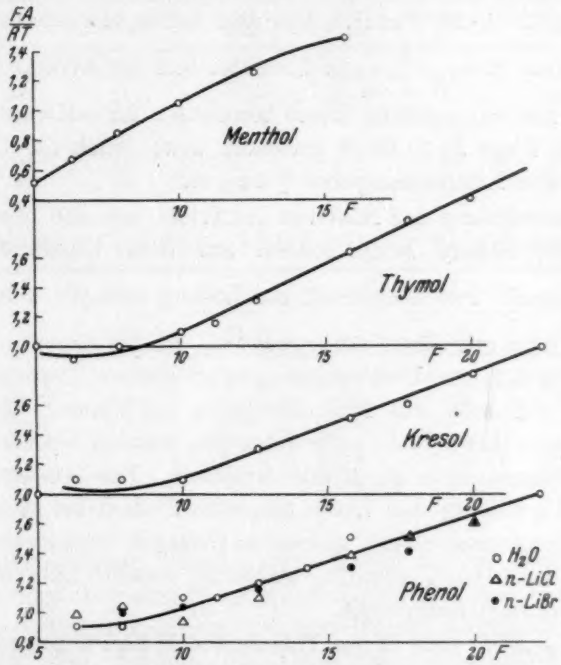


Fig. 4. Die $\frac{FA}{RT}$—F-Kurven für Phenol, *o*-Kresol, Thymol und Menthol.

und RIDEAL konnten dies (auch unter Benutzung von Konzentrationen anstatt Aktivitäten) an Fettsäuren, SVEN PALITZSCH an Alkohol und Urethanlösungen bestätigen. Aus unseren Stoffen kommen (siehe Fig. 4) Phenol, *o*-Kresol und Thymol neu hinzu. Da die Aktivitäten von *o*-Kresol und Thymol in wässerigen Lösungen nicht bekannt sind, so mussten wir uns mit Konzentrationen begnügen, für Phenol konnten aber auch Aktivitäten benutzt werden. Aus der Fig. 4 und Tabelle 6

ergibt sich übrigens, dass dies auf die Gestalt der Kurve ohne Einfluss bleibt. Menthol bildet eine Ausnahme: man erhält an diesem Stoff eine zur F-Achse konkave Kurve. Mentholmolekeln verhalten sich also in der Oberflächenschicht nicht mehr wie ein „zweidimensionales Gas". In dieser Hinsicht ist Menthol vielmehr den unlöslichen Substanzen ähnlich, welche nur „kondensierte" oder „expandierte", nicht aber „gasförmige" Filme zu bilden imstande sind[1]). Wir haben noch aus der obigen Gleichung die B-Werte (also das kleinste Areal, welches das betreffende Molekül bei engster Packung bedeckt) berechnet. Für Phenol erhielten wir $24{\cdot}9 \cdot 10^{-16}$ cm^2, für o-Kresol $31{\cdot}1 \cdot 10^{-16}$ cm^2 und für Thymol $38{\cdot}1 \cdot 10^{-16}$ cm^2. Aus den Adsorptionskurven, also aus der Beziehung $B = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{max}}$ (N bedeutet hier die Avogadrosche Zahl) lassen sich fast ganz gleiche Werte berechnen, für o-Kresol z. B. wurde auf diesem Wege $31{\cdot}3 \cdot 10^{-16}$ gefunden usw. Auch die Übereinstimmung mit den Literaturangaben[2]) ist gut.

Die Berechnung der relativen Aktivität aus den obenerwähnten Beziehungen basiert hauptsächlich auf dem Umstand, dass die $F - \frac{FA}{RT}$-Gerade vom Salzinhalt der Lösung sich als unabhängig erwies, falls man mit Aktivitäten rechnet. Dieses Ergebnis wurde von Sven Palitzsch an Urethanlösungen gewonnen, wir können jetzt diesen Befund auch auf Phenollösungen ausdehnen. Die C_6H_5OH-Aktivitäten in $LiCl$- bzw. $LiBr$-Lösungen wurden auf Grund unserer Adsorptionsmessungen an Kohle ermittelt. Die Auswertung dieser Messungen wurde in der Weise ausgeführt, dass bei gleichen adsorbierten Phenolmengen auch gleiche Aktivitäten angenommen wurden. Dass dies tatsächlich zutrifft, wurde in diesem Laboratorium von N. A. Ismailow[3]) festgestellt.

Die Resultate sind in der Tabelle 6 und Fig. 4 zusammengefasst. Aus diesen Daten sowie aus den Ergebnissen von Sven Palitzsch kann man wohl den Schluss ziehen, dass die erwähnte Unabhängigkeit der Zustandsgleichung der Oberflächenschicht vom Salzgehalt eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der in Betracht kommenden Systeme ist. Man wird also berechtigt sein auf Grund dieser Gleichung (d. h. bei $F = F_1$ auch $a = a_1$) auch selbständige Berechnungen der Aktivität

[1]) Siehe z. B. bei E. K. Rideal, Surface Chemistry, S. 79 bis 82. Cambridge 1926. [2]) James MacBain und Robert Dubois, J. Am. chem. Soc. 51, 3541. 1929. [3]) N. A. Ismailow, Z. physikal. Ch. (A) 150, 295. 1930.

für andere Systeme durchzuführen. Führt man dann die Erhöhung der Aktivität von Nichtelektrolyten in „normalen" Fällen auf die Hydratation von Salzen zurück, so gewinnt man selbstverständlich auch einen Zusammenhang zwischen der Kapillaraktivität (Oberflächenspannung) und Hydratation.

Tabelle 7. Hydratation (H) von *LiCl*, *LiBr* und *LiJ* in normalen Lösungen.

Phenol				*o*-Kresol	
F	H_{LiCl}	H_{LiBr}	H_{LiJ}	F	H_{LiCl}
4	19·5	12	4·5	8	17
8	17·5	10·5	4	10	18
10	18	11	4	12	18
15	17	11	4·5	16	16
20	18	12	5·5	20	19
25	18	13	8	22	18

Tabelle 8. C_6H_5OH = Aktivität in Salzlösungen.

1·71 norm. *NaCl*			Norm. *LiCl*		
c	a (I)	a (III)	c	a (II)	a (III)
0·050	0·084	0·086	0·020	0·028	0·030
0·100	0·180	0·168	0·033	0·046	0·046
0·150	0·268	0·264	0·070	0·102	0·099
0·200	0·348	0·336	0·098	0·138	0·132
—	—	—	0·131	0·184	0·176
—	—	—	0·162	0·224	0·216
—	—	—	0·197	0·264	0·268

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir die Hydratation von *Li*-Halogeniden berechnet; es wurden also aus den entsprechenden $\sigma - c$-Kurven Konzentrationen des betreffenden kapillaraktiven Stoffes entnommen, bei welchen die Oberflächenspannungen des reinen Wassers und der Salzlösung um ein und denselben Betrag herabgesetzt werden ($F = F_1$), und der Konzentrationsunterschied auf die Hydratation zurückgeführt. Tabelle 7 enthält die Zahlen, welche an Phenol und *o*-Kresol erhalten wurden. Die Daten stimmen mit den Hydratationszahlen ($H_{LiCl} = 19$ Grammol H_2O pro Grammol Salz und $H_{LiBr} = 15$), die aus Adsorptionsmessungen von Phenol an Kohle gewonnen waren, gut überein. In der Tabelle 8 haben wir noch unmittelbar die Aktivitäten zusammengestellt, welche nach drei verschiedenen Methoden an ein und demselben Stoffe (Phenol) erhalten

wurden, und zwar nach der Verteilungsmethode (I), aus Adsorptionsmessungen an Kohle (II) und aus der Oberflächenspannung (III). Die sehr gute Übereinstimmung lässt erkennen, dass nach allen drei Methoden tatsächlich ein und dieselbe Grösse gemessen wird. Mit Thymol werden, obwohl konstante und von den F-Werten (bis $F=20$) unabhängige, doch beträchtlich höhere Hydratationszahlen ($H_{LiCl}=24$ und $H_{LiBr}=22$) erhalten; mit Menthol konnten überhaupt keine konstanten Zahlen ermittelt werden, was wohl davon herrührt, dass dieser Stoff der Gleichung von SCHOFIELD und RIDEAL nicht genügt. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, dass für *LiJ* durchweg zu niedrige Zahlen erhalten werden: am Phenol z. B. lässt sich H_{LiJ} in normaler Lösung zu 4·5, am Thymol etwas höher, nämlich zu 6·5 berechnen.

Die ursprüngliche Methode von W. SEITH ist mit den hier angewandten Überlegungen nicht identisch, insoweit W. SEITH zur Berechnung der Adsorption in Salzlösungen nicht Aktivitäten, sondern Konzentrationen benutzt hat. Wir haben deshalb die Hydratation auch nach der Methode von SEITH berechnet und konnten feststellen, dass bei grösseren Γ-Werten, also in konzentrierteren Lösungen von Nichtelektrolyten, diese Methode völlig versagt, bei grösseren Verdünnungen liefert sie aber ganz brauchbare Zahlen.

Charkow, Chemisches Laboratorium des Instituts für Volkswirtschaft.

Die Kinetik der Permanganatreduktion durch Formaldehyd in neutraler Lösung.

Von

Josef Holluta und August Mutschin.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

Die Reduktion des Kaliumpermanganats durch Formaldehyd in neutraler Lösung wird hinsichtlich ihrer Stöchiometrie, ihres Verlaufs und ihrer Geschwindigkeitsverhältnisse untersucht. Es wird die Ordnung dieser Reaktion, der Einfluss der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit ihres Ablaufs und die Neutralsalzwirkung gemessen. Als Zwischenprodukt der Formaldehydoxydation durch Kaliumpermanganat entsteht Ameisensäure, welche identifiziert wird. Die Ursache der auftretenden Reaktionsstörungen wird in der intermediären Bildung von Wasserstoffionen gefunden. Angenäherte Geschwindigkeitskoeffizienten werden berechnet.

Einleitung.

Die Reaktion, welche sich zwischen MnO_4' und H_2CO in neutraler Lösung abspielt, bildete gelegentlich den Gegenstand von Untersuchungen, die sich die Auffindung einer massanalytischen Bestimmungsmethode von H_2CO zum Ziele setzten. Reaktionskinetisch wurde der Vorgang bis jetzt noch nicht untersucht. Ebenso liegen hinsichtlich seines Reaktionsmechanismus nur spärliche mitunter einander widersprechende Angaben in der Literatur vor. Letzteres gilt besonders was die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion, die Einwirkung des H_2CO auf die mittleren Oxydationsstufen des Mangans und den Einfluss der äusseren Versuchsbedingungen auf den Reaktionsverlauf anbetrifft[1]).

Gewöhnlich wird angenommen, dass die Permanganatreduktion durch Formaldehyd in saurer Lösung nach der Gleichung:

$$4MnO_4' + 5H_2CO + 12H^{\cdot} = 4Mn^{\cdot\cdot} + 5CO_2 + 11H_2O \qquad (1)$$

[1]) Wir verzichten an dieser Stelle aus Raumersparungsrücksichten darauf, nähere Angaben über bereits vorliegende Arbeiten zu machen, weil keine dieser Arbeiten der Kinetik und des Reaktionsmechanismus des in Rede stehenden Vorgangs überhaupt nur Erwähnung tut. Die einschlägige Literatur findet sich aber in der Dissertation des einen von uns (A. Mutschin) der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn zusammengestellt.

verläuft und in alkalischer Lösung die Beziehung:

$$4MnO_4' + 3H_2CO + 2OH' = 4MnO_2 + 3CO_3'' + 4H_2O \qquad (2)$$

Geltung hat. Demnach müsste also in neutraler Lösung eine Gleichung

$$4MnO_4' + 3H_2CO = 4MnO_2 + 2HCO_3' + CO_3'' + 2H_2O \qquad (3)$$

den Vorgang der Permanganatreduktion durch H_2CO beschreiben.

Jede Permanganatreduktion nimmt infolge der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, welche vor Erreichung des Endproduktes der Reaktion durchlaufen werden, einen meist recht komplizierten Verlauf. Dies ist hinlänglich durch zahlreiche Arbeiten und insbesondere durch die reaktionskinetischen Untersuchungen von A. Skrabal[1]), N. Schilow[2]) und des einen von uns[3]) bekannt geworden. Im Falle der Anwendung von H_2CO als Reduktionsmittel liegen die Verhältnisse, wie schon die hohe Ordnung der oben angeführten Reaktionsgleichungen zeigt, noch verworrener, denn es ist anzunehmen, dass auch die Oxydation des Formaldehyds stufenweise erfolgt. Diese Umstände liessen es aussichtsreich erscheinen, die Kinetik und den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion durch H_2CO einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Die Versuchsmethodik.

Die Versuche zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen äusseren Bedingungen, über deren Ergebnisse in dieser Arbeit berichtet wird, wurden auf die gleiche Art durchgeführt, wie sie der eine von uns bereits beschrieben hat[4]). Die verwendeten Lösungen wurden aus reinsten Präparaten hergestellt und besonderes Augenmerk auf die Reinheit der Kaliumpermanganatlösungen gerichtet. Als solche wurden nur gealterte, von jeder Spur von Mangansuperoxydhydrat befreite Lösungen benutzt. Der Formaldehyd wurde aus reinsten methylalkoholhaltigen Formalinlösungen (Merck) durch fraktionierte Destillation gewonnen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Arbeiten von G. Lockemann und F. Croner[5]), welche die fraktionierte Destillation von $H_2CO-CH_3OH-H_2O$-Gemischen näher untersucht haben, wurde dabei eine Lösung von H_2CO er-

[1]) A. Skrabal, Z. anorg. Ch. **42**, 1. 1904. A. Skrabal und A. Preiss, Monatsh. Ch. **27**, 503. 1906 und an anderen Orten. [2]) N. Schilow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2749. 1903. [3]) J. Holluta, Z. physikal. Ch. **101**, 34, 489. 1922. **102**, 32, 276. 1922. **106**, 276, 324. 1923. **107**, 249, 333. 1923. **113**, 464. 1924. **115**, 137, 143. 1925. Z. anorg. Ch. **168**, 361. 1928. [4]) J. Holluta, Z. physikal. Ch. **101**, 34. 1922. [5]) G. Lockemann und F. Croner, Z. anal. Ch. **54**, 15. 1915.

zielt, welche nur mehr etwa 0·03 bis 0·04 % CH_3OH enthielt. Vorversuche haben ausserdem ergeben, dass dieser Prozentsatz bei kinetischen Messungen nicht mehr störend wirkt.

Weitere Versuche zeigten ferner, dass bei Konzentrationen von 0·01 bis 0·05 Reaktionsäquivalenten von H_2CO bzw. $KMnO_4$ der Vorgang mit einer bequem messbaren Geschwindigkeit verläuft. Dies gilt jedoch nur bei nicht zu hohen Temperaturen. Werden letztere gesteigert, so tritt bald Niederschlagsbildung ein und der Hauptteil des Umsatzes wird sehr rasch erreicht.

Die stöchiometrischen Verhältnisse.

Nur bei Reaktionen, deren stöchiometrische Verhältnisse klargestellt sind, kann eine volle Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch kinetische Messungen erwartet werden. Es galten daher die ersten Versuche der Klarstellung der Stöchiometrie unseres Vorgangs. Ausgegangen wurde dabei von einander nach Gleichung (3) äquivalenten Mengen der Reaktionsteilnehmer. Die $KMnO_4$ und H_2CO in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen enthaltenden Lösungen wurden in lang- und schmalhalsigen Kolben mit lockerem Glasverschluss am Wasserbade mehrere Stunden hindurch erwärmt (siehe Tabelle 1), dann nach der vorgesehenen Zeit rasch abgekühlt und der Oxydationswert der zurückgebliebenen niederen Oxydationsstufen des Mangans jodometrisch ermittelt. In einer Blindprobe wurde gleichzeitig der Oxydationswert des unveränderten Permanganats bestimmt.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der hierhergehörigen Versuche, welche — wie besonders betont werden möge — nur den Zweck hatten, die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion soweit auf-

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Oxydationswert des Rückstandes in cm³ 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung nach			Theor. Oxydationswert der Rückstände nach Gleichung (3)	Betrag der Unterschreitung	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter	
	2	4	8			an $KMnO_4$	an H_2CO
	stündiger Erwärmung						
1	10·23	10·17	10·11	10·17	0·06	0·016	0·012
2	12·98	12·98	12·90	12·98	0·08	0·008	0·006
3	17·90	17·82	17·60	17·80	0·20	0·016	0·006
4	8·14	7·72	7·69	10·17	2·48	0·016	0·024
5	8·00	7·81	7·81	10·32	2·51	0·008	0·024
6	6·59	5·39	5·29	10·32	5·03	0·008	0·060
7	5·38	5·31	5·21	10·32	5·11	0·008	0·120

zuklären, als dies für die folgenden kinetischen Versuche erforderlich war. In den ersten beiden Versuchen waren die reagierenden Stoffe in einander nach Gleichung (3) äquivalenten Mengen vorhanden. Man sieht, dass in diesen Fällen der Oxydationswert des MnO_4' selbst nach 8stündiger Erwärmung nur um sehr geringe Beträge unterschritten wurde. Die Unterschreitungen sind nicht grösser, als sie der eine von uns bei der Selbstzersetzung von neutralen $KMnO_4$-Lösungen feststellen konnte[1]). Das gleiche gilt auch für den Versuch 3, bei dem $KMnO_4$ in doppeltem Überschuss vorhanden war.

Völlig andere Verhältnisse treten bei Vorhandensein eines Überschusses von H_2CO ein. Hier zeigen sich starke Unterschreitungen des Oxydationswertes des vierwertigen Mangans. Während das Ausmass dieser Unterschreitung im Versuch 4 darauf hinzudeuten scheint, dass eine Reduktion des MnO_2 nur insoweit erfolgt, als hierfür bei der Reaktion selbst Wasserstoffionen frei werden, zeigen die beiden letzten Versuche mit 10- bzw. 20fachem Überschuss an H_2CO, dass die Gesamtreaktion nahezu genau bei der Erreichung der dreiwertigen Manganstufe zum Stillstand kommt und dies unabhängig von der Höhe des Überschusses. Diese Versuche sind überzeugend, während die Versuche 4 und 5 die Möglichkeit eines langsamen Entweichens des nach der ersten rasch verlaufenden Reduktion von $KMnO_4$ zu MnO_2 noch vorhandenen H_2CO offen lassen.

Das Ergebnis der letzten beiden Versuche bedeutet aber, dass bei grossen Überschüssen an Reduktionsmitteln die Permanganatreduktion durch Formaldehyd nach der Bruttogleichung

$$2\,MnO_4' + 2\,H_2CO = Mn_2O_3 + 2\,HCO_3' + H_2O \qquad (4)$$

verläuft. Der Formaldehyd scheint also in diesem Falle ähnlich zu wirken, wie z. B. dreiwertiges Arsen. Ausserdem lässt sich feststellen, dass die Weiterreduktion des rasch entstehenden MnO_2 im Vergleich zu der Geschwindigkeit der vorher verlaufenden Teilprozesse des Gesamtvorganges, selbst bei den angewandten hohen Temperaturen, nur äusserst langsam erfolgt.

Es wird also auf Grund des Ergebnisses der obigen Versuche erlaubt sein, bei den kinetischen Untersuchungen die Gleichung (3) anzuwenden, welche in erster Annäherung der Stöchiometrie unseres Vorganges entspricht. Die Störungen, welche in einer Weiterreduktion des MnO_2 bestehen, tragen nur sekundären Charakter. Sie werden

[1]) Siehe darüber Näheres bei J. Holluta, Z. physikal. Ch. **115**, 143. 1925.

jedenfalls gegen Ende der Reaktion auch deren Geschwindigkeit beeinflussen, müssen aber besonders dort berücksichtigt werden, wo grosse Überschüsse an H_2CO vorhanden sind.

Die Reaktionsordnung und die Konzentrationswirkung der Reaktionsteilnehmer.

Da 1 Mol $KMnO_4$ nach Gleichung (3) äquivalent ist, 0·75 Molen H_2CO und die Reaktion bei etwa 0·01 Molen $KMnO_4$ bequem messbar verläuft, wurden von einer Anfangskonzentration von 0·008 Molen $KMnO_4$ und der dieser äquivalenten H_2CO-Konzentration von 0·006 Molen H_2CO eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Anfangskonzentrationen in verschiedener Weise gesteigert wurden. Alle sonstigen Versuchsbedingungen wurden stets gleich gehalten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind den Tabellen 2 bis 6 und der Fig. 1 zu entnehmen[1]).

Tabelle 2. Versuchsreihe 1.

0·008 Mole = 0·008 R.Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·006 Mole = 0·008 R.Äqu. H_2CO/1 Liter

ϑ in Min.	10^3x	10^3K_1	K_2
0	0·00	—	—
5	0·10	2·35	0·32
10	0·17	1.71	0·22
30	0·27	1·20	0·08
50	0·38	0·70	0·09
70	0·53	0·97	0·13
90	0·68	1·04	0·14
120	0·90	0·98	0·14
150	1·18	1·34	0·19
180	1·49	1·85	0·23
220	1·95	1·83	0·29
260	2·49	2·33	0·41
300	3·05	2·70	0·51
350	3·75	3·04	0·67
407	4·55	3·67	0·96
450	5·09	3·96	1·25
500	5·79	5·52	2·17
570	6·36	4·27	2·24
660	6·74	2·93	2·04

Tabelle 3. Versuchsreihe 2.

0·008 Mole = 0·008 R.Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·012 Mole = 0·016 R.Äqu. HCO_2/1 Liter

ϑ in Min.	10^3x	10^3K_1	K_2
0	0·00	—	—
5	0·11	2.77	0·18
10	0·34	(5·77)	(0·40)
20	0·48	1·84	0·12
35	0·69	1·87	0·14
50	0·95	2·43	0·16
70	1·35	2·91	0·20
90	1·86	3·23	0·28
110	2·42	4·76	0·35
130	3·10	5·48	0·50
150	3·84	8·21	0·67
170	4·65	10·83	0·95
190	5·47	14·03	1·32
211	6·41	22·15	2·27
230	7·21	36·84	4·15
240	7·61	70·65	8·40
250	7·96	227·9	28·70
260	8·29		
270	8·54		
280	8·68		
290	8·78		
300	8·83		
320	8·88		
350	8·96		

[1]) In der Figur entsprechen auf der Abszissenachse 2 Teilstriche 100 Minuten. Um den Kurvenverlauf deutlicher hervortreten zu lassen, ist der Nullpunkt bei jeder Kurve um 2 Teilstriche auf der Abszissenachse nach rechts verschoben worden.

Tabelle 4. Versuchsreihe 3.

0·016 Mole = 0·016 R. Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·006 Mole = 0·008 R. Äqu. H_2CO/1 Liter

ϑ in Min.	$10^3 x$	$10^3 K_1$	K_2
0	0·00	—	—
10	0·19	1·20	0·15
30	0·48	0·92	0·13
50	0·81	0·97	0·15
70	1·26	1·52	0·22
90	1·84	2·00	0·32
110	2·49	2·35	0·42
130	3·16	2·56	0·51
150	3·81	2·60	0·59
170	4·47	2·79	0·74
190	5·06	2·62	0·60
210	5·54	2·26	1·09
230	6·02	2·35	1·09
250	6·42	2·05	1·19
270	6·74	1·66	1·24
290	6·99	1·38	1·25
320	7·33	1·29	1·59
360	7·66	0·97	2·06
410	7·77	0·28	0·97

Tabelle 5. Versuchsreihe 4.

0·016 Mole = 0·016 R. Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·012 Mole = 0·016 R. Äqu. H_2CO/1 Liter

ϑ in Min.	$10^3 x$	$10^3 K_1$	K_2
0	0·00	—	—
10	0·45	2·85	0·18
20	0·73	1·81	0·12
30	1·16	2·83	0·19
40	1·69	3·66	0·25
50	2·23	3·84	0·28
60	3·09	6·45	0·48
70	3·90	6·48	0·52
80	4·82	7·92	0·68
90	5·79	9·07	0·86
100	6·70	9·12	0·93
110	7·65	10·98	1·25
130	9·41	11·84	1·60
150	10·96	13·42	2·33
180	12·81	15·24	3·78
210	14·10	17·25	7·14
270	15·46	20·97	22·23

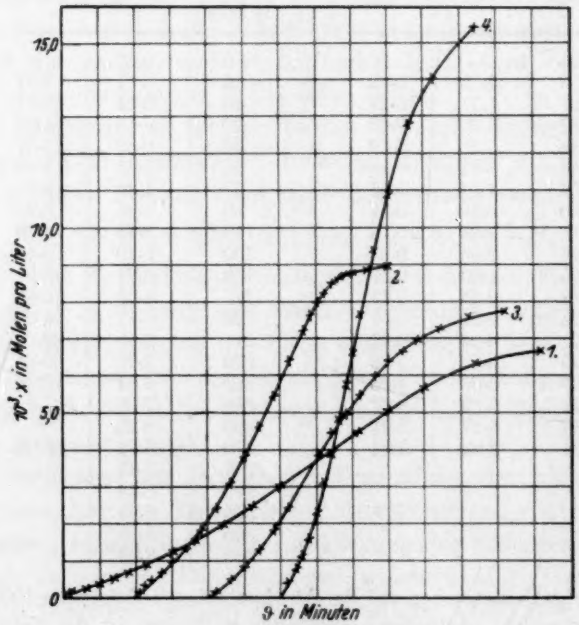


Fig. 1.

Die Tabellen enthalten neben den x-Werten auch Geschwindigkeitskonstanten erster und zweiter Ordnung. Bei der Berechnung der letzteren ist berücksichtigt, dass bei der jodometrischen Ermittlung der jeweils zu bestimmten Zeiten in der Lösung noch vorhandenen Mengen an höheren Oxydationsstufen des Mangans, die in saurer Lösung erfolgt, auch das vierwertige Mangan mit titriert wird, welches bei der in neutraler Lösung verlaufenden gemessenen Reaktion das Endprodukt darstellt. Es wurden daher bei jedem Titrationsergebnis zwei Fünftel des Anfangsoxydationswertes des $KMnO_4$, gemessen in saurer Lösung, in Abzug gebracht und erst der dann resultierende Wert allen weiteren Rechnungen zugrunde gelegt.

Die Titrationswerte der einzelnen stets durchgeführten Parallelversuche wurden zur Mittelwertbildung herangezogen, die Mittelwerte in Mole pro Liter umgerechnet und erst dann die Konstantenberechnung durchgeführt. Aus Raumersparungsrücksichten sind in den Tabellen nur die aus den Mittelwerten berechneten x-Werte ausgeführt.

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden nach der Formel:

$$K_1 = \frac{2303}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \tag{5}$$

berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden bei äquivalenten Anfangskonzentrationen nach der Gleichung:

$$K_2 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \frac{x_2 - x_1}{(a - x_1) \cdot (a - x_2)}$$

bzw. bei einander nicht äquivalenten Anfangskonzentrationen nach der Formel:

$$K_2 = \frac{2{\cdot}303}{(\vartheta_2 - \vartheta_1) \cdot (a - b)} \cdot \log \frac{(b - x_1) \cdot (a - x_2)}{(a - x_1) \cdot (b - x_2)} \tag{7}$$

ermittelt.

In den obigen Gleichungen bedeuten K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten, x die Menge der zur Zeit ϑ bereits vorhandenen Reaktionsprodukte, $(a-x)$ bzw. $(b-x)$ die noch vorhandenen Mengen der Ausgangsstoffe. Um den Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten besser hervortreten zu lassen, wurde bei ihrer Berechnung nicht, wie es in der Regel üblich ist, auf den Anfangskonzentrationswert zurückgegangen, sondern immer der zeitlich unmittelbar vorangehende Konzentrationswert als Bezugswert benutzt. Daher erklären sich die Indices der x und ϑ-Werte in den Gleichungen. Alle Konzentrationen sind sowohl in den Gleichungen als auch in den Tabellen stets in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt.

Tabellen und Figur zeigen deutlich, dass unsere Reaktion einen gestörten Verlauf nimmt. Wir konstatieren zunächst eine ausgesprochene Anfangsbeschleunigung, wie sie in der Regel für eine durch ein End- oder Zwischenprodukt katalytisch beschleunigte Reaktion charakteristisch ist. Wir finden weiter, dass nach der langsam verlaufenden Anfangsperiode ein starker Geschwindigkeitsanstieg erfolgt, der dann gegen Ende der Reaktion neuerlich einem sehr langsamen Verlaufe Platz macht.

Bei der Versuchsreihe 2, in welcher H_2CO im Überschuss vorhanden ist, sehen wir ferner, dass der Oxydationswert des vierwertigen Mangans rasch um ein Beträchtliches unterschritten wird, dass aber dann die Reaktion ebenfalls nur sehr langsam verläuft. In 30 Minuten wird in dieser Periode der Reaktion nur der gleiche Umsatz erzielt, der zur Zeit des erfolgten halben Umsatzes in 2 Minuten erreichwird. Bei allen anderen Versuchsreihen lassen sich keinerlei Überschreitungen feststellen.

Auch in dem Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb einer jeden Versuchsreihe finden wir die gleichen Störungen wieder, die sich schon früher feststellen liessen. Sowohl die Geschwindigkeitskonstanten erster als auch die zweiter Ordnung zeigen ansteigende Tendenz, besonders in der zweiten Umsatzhälfte. Sehr starke Konstantenanstiege finden wir gegen Ende der Reaktion also gerade dort, wo die graphische Darstellung und der Gang der x-Werte eine Reaktionsverlangsamung zeigen.

Trotzdem sich keine konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten ergeben und sich im Gegenteil diese in ihrer Grösse von der Konzentration und von der Zeit als abhängig erweisen, lässt sich doch feststellen, dass die K_1-Werte von der Anfangskonzentration des H_2CO abhängig sind, und zwar dieser proportional ansteigen. In erster Annäherung in ihrer Grössenordnung unabhängig von beiden Anfangskonzentrationen sind die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung, jedoch sind auch hier geringe Konzentrationswirkungen beider Reaktionsteilnehmer unverkennbar, die aber wegen der sonstigen Störungen nicht so stark hervortreten.

Legen schon diese Verhältnisse es nahe, dass wir es hier mit einer Reaktion zweiter Ordnung zu tun haben, so tritt dieser Umstand bei Anwendung der bekannten Methoden zur Berechnung dieser Reaktionsordnung noch deutlicher hervor.

Auf die Versuchsreihen 1 und 4 angewendet, ergibt die Differentialmethode nach J. H. VAN 'T HOFF für die Gesamtreaktionsordnung im Mittel aus sieben Berechnungen den Wert **2·05**. Benutzt man weiter die Versuchsreihen 2 und 4 bzw. 1 und 3 zur Ermittlung der Reaktionsordnung des MnO_4' nach der gleichen Methode, so erhält man im Mittel von 16 Berechnungen den Wert **0·97**. Für den H_2CO ergibt sich bei Auswertung der Versuchsreihen 1 und 2 bzw. 3 und 4 im Mittel aus 17 Berechnungen der Wert **1·04**.

Alle diese Berechnungen beschränken sich auf das erste Fünftel des Umsatzes. Sobald man versucht auf grössere Umsatzintervalle auszudehnen, erhält man völlig unbrauchbare Werte. Dies ist ein Beweis dafür, dass im späteren Verlauf der Reaktion Störungen auftreten, die weitaus tiefer eingreifen als die anscheinend am deutlichsten merkbaren Anfangsstörungen.

Tabelle 6. Versuchsreihe 5.

0·008 Mole = 0·008 R. Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·060 Mole = 0·080 R. Äqu. H_2CO/1 Liter

ϑ in Min.	$10^3 x$	$10^3 K_1$	$10^3 K_1'$
0	0·00	—	—
1	0·26	33·1	33·1
3	0·64	27·8	25·2
5	1·15	31·2	36·2
7	1·55	30·7	29·4
9	1·93	30·7	30·6
12	2·44	30·3	29·3
15	2·95	30·7	32·1
18	3·50	33·3	46·3
21	4·11	34·3	40·5
25	4·96	38·7	61·6
30	6·22	50·0	106·5
35	7·48	78·1	244·8
40	8·58		
45	8·80		
50	8·87		

Tabelle 7. Versuchsreihe 6.

0·008 Mole = 0·008 R. Äqu. $KMnO_4$/1 Liter
0·120 Mole = 0·160 R. Äqu. H_2CO/1 Liter

ϑ in Min.	$10^3 x$	$10^3 K_1$	$10^3 K_1'$
0	0·00	—	—
1	0·54	70·1	70·1
2	0·88	58·5	46·9
3	1·27	57·8	56·4
4	1·78	62·9	78·2
6	2·88	74·5	97·8
8	3·83	81·6	102·8
10	4·87	93·8	142·8
12	5·84	109·0	184·7
14	6·77	135·7	296·2
16	7·73	212·3	748·6
18	8·50		
21	8·88		
26	9·00		

Tabelle 8.

Umsatz in Prozent	Zur Erreichung dieses Umsatzes erforderliche Zeit bei der		Quotient $\frac{\vartheta_5}{\vartheta_6}$
	Versuchsreihe 5	Versuchsreihe 6	
20	4·6	7·2	0·64
30	5·0	11·8	0·42
50	8·2	20·7	0·40
70	11·3	28·0	0·40

Um den Einfluss eines grossen Überschusses an Formaldehyd festzulegen und um auch nach der Isoliermethode Wi. Ostwalds die Reaktionsordnung bestimmen zu können, wurden die Versuchsreihen 5 und 6 durchgeführt. Hierbei kam ein 10- bzw. 20facher Überschuss an H_2CO zur Anwendung. Bei diesen Versuchen sind infolge der grossen Überschüsse eines der Reaktionsteilnehmer, Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zu rechnen, welche — wenn die Reaktion zweiter Ordnung verläuft — konstante Werte ergeben müssen. Die Tabellen 6 und 7 zeigen, dass dies in erster Annäherung tatsächlich der Fall ist und dass besonders die nach der bekannten Formel

$$K_1 = \frac{2{\cdot}303}{\vartheta} \cdot \log \frac{a}{a-x} \tag{8}$$

berechneten Werte in bestimmten Reaktionsintervallen sogar zur Mittelwertbildung geeignet sind[1]). Wir erhalten als Mittel der ersten zehn Werte bei der Versuchsreihe 5 für $10^3 \cdot K_1$ den Wert 32·1, als Mittel der ersten fünf Werte bei der Versuchsreihe 6 für $10^3 \cdot K_1$ den Wert 64·5. Aus diesen Werten ergibt sich für die Reaktionsordnung des H_2CO der Wert 1. Aus der angenäherten Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung lässt sich der gleiche Schluss auch für das MnO_4' ziehen.

In der Auswahl des zur Mittelwertbildung herangezogenen Konstantenbereiches herrscht immerhin eine gewisse Willkür. Man kann aber auch hier die Zeiten gleichen relativen Umsatzes in beiden Versuchsreihen miteinander vergleichen. Im Falle, dass sich der H_2CO mit einer Molekel an der gemessenen Reaktion beteiligt, muss der Quotient der Zeiten gleichen relativen Umsatzes in den beiden Versuchsreihen den Wert 0·5 haben. Tabelle 8 zeigt die Werte dieses Quotienten für vier verschiedene Umsatzintervalle. Als Mittelwert ergibt sich dabei, wie ersichtlich, der Wert 0·47. Die Tatsache, dass im ersten Umsatzfünftel ein viel höherer Wert berechnet wird als in den grösseren Umsatzintervallen, deutet wieder auf die bereits öfter erwähnten Reaktionsstörungen am Beginn des Vorgangs hin.

Aus den Berechnungen, über die in diesem Abschnitt berichtet wurde, geht mit voller Deutlichkeit hervor, dass wir es bei der Permanganatreduktion durch Formaldehyd mit einer stark gestörten Reaktion zweiter Ordnung zu tun haben.

---

[1]) Die K_1'-Werte sind nach Gleichung (5) berechnet.

Die Reaktionsstörungen.

Die Tatsache des Konstantenanstiegs mit steigendem Umsatz und eine gewisse Abnahme dieser Störung bei Verwendung von H_2CO im Überschuss geben Grund zur Annahme, dass zwei verschiedene Teilreaktionen, die beide nach der zweiten Ordnung verlaufen, die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmen. Die zweite dieser Teilreaktionen müsste bedeutend rascher verlaufen als die erste. Auf Grund des Einflusses, den ein sehr starker Überschuss von H_2CO in der ersten Hälfte der Reaktion auf den Konstantenanstieg ausübt, ist zu vermuten, dass H_2CO durch das MnO_4' unter Bildung eines Zwischenproduktes oxydiert wird, welches rascher mit $KMnO_4$ reagiert als der Formaldehyd selbst.

Dieses Zwischenprodukt kann nur Ameisensäure sein. Die Geschwindigkeit der Permanganatreduktion durch Ameisensäure wurde bereits wiederholt gemessen. Aus den diesbezüglichen Untersuchungen von J. Holluta und N. Weiser[1]) geht hervor, dass tatsächlich unter den bei unseren Versuchen eingehaltenen Bedingungen die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation durch Permanganat ein Vielfaches der der Formaldehydoxydation betragen muss.

Da jedoch auch bei der Permanganatreduktion durch Ameisensäure verschiedene Störungen und vor allem Konzentrationswirkungen der Reaktionsteilnehmer beobachtet werden konnten, so wurden, um von diesen unabhängig zu werden und sichere Schlüsse ziehen zu können, bei 20° C und unter den Versuchsreihen 2 und 4 entsprechenden Versuchsbedingungen die Geschwindigkeiten der Permanganatreduktion sowohl durch HCO_2K als auch durch H_2CO_2 gemessen. Die Ergebnisse der Versuche mit HCO_2K konnten, da diese Reaktion störungsfrei nach der zweiten Ordnung verläuft, in Tabelle 9 nur gekürzt wiedergegeben werden. Infolge der in schwach saurer Lösung auch bei dieser Reaktion auftretenden Störungen ist in Tabelle 10 der Konstantengang angeführt, wie er bei der Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel auftritt. Zur Orientierung sei bemerkt, dass in Tabelle 10 ebenso wie in den früheren Tabellen 6 und 7 die K-Werte ohne Strich nach den normalen Formeln gerechnete Konstanten sind, während die K'-Werte nach den Gleichungen (6) und (7) bzw. (5) berechnet wurden.

---

[1]) J. Holluta und N. Weiser, Z. physikal. Ch. **101**, 489. 1922.

Tabelle 9.

Versuchsreihe Nr.	Konzentrationsverhältnisse		K_2-Mittelwert	K'_2-Mittelwert
	in Molen/1 Liter	in Reaktionsäquiv.		
7	0·008 $KMnO_4$ 0·012 H_2CO_2Na	0·008 $KMnO_4$ 0·008 HCO_2Na	52·5	52·8
8	0·016 $KMnO_4$ 0·012 H_2CO_2Na	0·016 $KMnO_4$ 0·008 HCO_2Na	58·1	56·7

Tabelle 10.

ϑ in Minuten	Versuchsreihe 9 0·008 Mole = 0·008 Äqu. $KMnO_4$ 0·012 Mole = 0·008 Äqu. H_2CO_2		Versuchsreihe 10 0·016 Mole = 0·016 Äqu. $KMnO_4$ 0·012 Mole = 0·008 Äqu. H_2CO_2	
	K_2	K'_2	K_2	K'_2
0	—	—	—	—
0·5	11·3	11·3	14·1	14·1
1	13·3	15·8	19·2	24·3
2	17·0	20·7	37·2	55·2
3	20·9	29·5	44·3	58·5
4	26·3	42·4	48·6	61·4
5	33·8	63·9	51·5	62·9
6	41·3	77·9	51·9	54·0
8	46·5	63·5	55·9	68·1
10	49·1	59·5	66·3	107·6
12	50·4	56·9	66·6	68·6
15	52·2	59·3		
20	53·8	58·5		
30	57·9	66·2		
50	67·2	81·1		
80	74·9	87·7		

Wir sehen, wenn wir die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten in den Tabellen 3 und 5 mit denen in den Tabellen 9 und 10 vergleichen, sofort den sehr erheblichen Geschwindigkeitsunterschied und finden daher, dass bei Bildung von H_2CO_2 als Zwischenstoff bei der Permanganatreduktion durch H_2CO unbedingt eine Reaktionsbeschleunigung eintreten muss, die sich um so mehr auswirkt, je mehr die Formaldehydkonzentration abnimmt. Andererseits ist bei den herrschenden Konzentrationsverhältnissen die tatsächliche Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation nicht so gross zu veranschlagen, dass sie als momentan verlaufender Prozess ohne Einfluss auf den Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten des Gesamtvorganges bleiben könnte.

Die Bildung von Formiationen lässt sich bei der Permanganatreduktion durch Formaldehyd auch analytisch nachweisen. Wenn man nach Gleichung (3) einander reaktionsäquivalente Mengen von $KMnO_4$ und H_2CO in Lösung zusammenbringt und, wenn etwa die Hälfte des Permanganats verbraucht ist, zur Abstoppung der Reaktion in eine neutrale Lösung von $Mn(NO_3)_2$ einfliessen lässt, so tritt sofort eine Reduktion des noch vorhandenen $KMnO_4$ zu MnO_2 ein. Wird nun von dem ausgefällten MnO_2-Niederschlag abfiltriert, so lässt sich im Filtrat das HCO_2' mittels seiner bekannten Reaktionen mit $Pb(CH_3CO_2)_2$ oder mit $FeCl_3$ oder mit $HgCl_2$ nachweisen.

Nach dem obigen haben wir daher die Gleichung

$$4\,MnO_4' + 3\,H_2CO = 4\,MnO_2 + 2\,HCO_3' + CO_3'' + 2\,H_2O \qquad (3)$$

zumindest in die beiden Teilvorgänge:

$$2\,MnO_4' + 3\,H_2CO = 2\,MnO_2 + 3\,HCO_2' + H_2O + H^{\cdot} \qquad (9)$$

und

$$2\,MnO_4' + 3\,HCO_2' + H^{\cdot} = 2\,MnO_2 + 2\,HCO_3' + CO_3'' + H_2O \qquad (10)$$

zu zerlegen.

Wir können nunmehr unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (9) Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung berechnen, deren Werte den wahren Geschwindigkeitskonstanten der Permanganatreduktion durch Formaldehyd besonders dann nahe kommen werden, wenn noch wenig HCO_2'-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Diese Berechnungen haben wir für die Versuchsreihen 1 bis 4, in welchen alle Anfangskonzentrationen weitgehend geändert wurden, durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in der Tabelle 11 verzeichnet. Diese $\bar{K}_2$-Werte sind nach den Formeln (6) bzw. (7) berechnet und die neuen der Rechnung zugrunde gelegten Äquivalenzkonzentrationen bei jeder Versuchsreihe am Kopfe der Tabelle angegeben.

Was sofort auffällt ist die Tatsache, dass bei Versuchsbeginn, etwa im ersten Umsatzfünftel, die Geschwindigkeitskoeffizienten, abgesehen von den anderweitigen Störungen, die naturgemäss auch bei dieser Art der Berechnung — in manchen Fällen noch stärker als früher — hervortreten, in weitgehendem Masse unabhängig von der Anfangskonzentration sind. Wir dürfen daher annehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Permanganatreduktion durch Formaldehyd unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (9) gerechnet, bei 20° C etwa den Wert 0·30 besitzt.

Tabelle 11.

Versuchsreihe 1 0·008 R.Äqu. $KMnO_4$ 0·004 R.Äqu. H_2CO		Versuchsreihe 2 0·008 R.Äqu. $KMnO_4$ 0·008 R.Äqu. H_2CO		Versuchsreihe 3 0·016 R.Äqu. $KMnO_4$ 0·004 R.Äqu. H_2CO		Versuchsreihe 4 0·016 R.Äqu. $KMnO_4$ 0·008 R.Äqu. H_2CO	
ϑ	$\overline{K}_2$	ϑ	$\overline{K}_2$	ϑ	$\overline{K}_2$	ϑ	$\overline{K}_2$
0	—	0	—	0	—	0	—
5	0·64	5	0·36	10	0·31	10	0·37
10	0·47	10	0·74	30	0·25	20	0·24
30	0·17	20	0·25	50	0·32	30	0·40
50	0·20	35	0·25	70	0·51	40	0·56
70	0·28	50	0·35	90	0·83	50	0·64
90	0·30	70	0·43	110	1·29	60	1·21
120	0·32	90	0·64	130	1·96	70	1·44
150	0·46	110	0·81	150	6·31	80	2·18
180	0·58	130	1·24			90	3·40
220	0·81	150	1·82			100	5·46
260	1·32	170	2·92			110	15·05
300	2·23	190	4·85				
350	7·07	211	11·0				
		230	34·0				
		240	130·6				
		250	2301·0				

Bei näherer Betrachtung der Gleichungen (9) und (10) finden wir, dass intermediär Wasserstoffionen gebildet werden, die im Laufe der Reaktion wieder verschwinden. Wenn wir die Erfahrungen berücksichtigen, die durch den einen von uns bei der Untersuchung von anderen Permanganatreduktionen gemacht worden sind, so liegt der Schluss nahe, dass die Anfangsbeschleunigung, die bei allen Konzentrationsverhältnissen bei der Permanganatreduktion durch Formaldehyd bis nun gefunden wurde, mit der Bildung dieser Wasserstoffionen zusammenhängt. Das Vorhandensein von Wasserstoffionen ermöglicht ja, wie der eine von uns gezeigt hat[1]), die Entstehung von Manganionen und damit das Auftreten autokatalytischer Erscheinungen. Es müsste sonach die Anfangsbeschleunigung schon bei ausserordentlich geringen Zusätzen von OH'-Ionen verschwinden, und was unmittelbar damit zusammenhängt: die Geschwindigkeit unseres Vorganges muss durch geringste Mengen von alkalischen Zusätzen ausserordentlich stark beeinflusst werden.

Der Aufklärung dieses Umstandes dienen die Versuchsreihen 11, 12 und 13. Ihre Ergebnisse zeigen die Tabellen 12, 13 und 14. In den Tabellen findet sich unter K_2 die nach der normalen Formel unter

[1]) J. Holluta, loc. cit.

Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (3) berechnete Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung. Die $\bar{K}_2$-Werte sind dagegen nach der Formel (6) unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (9) gerechnet.

Tabelle 12. Versuchsreihe 11.

0·016 R.Äqu. $KMnO_4$/1 Liter, 0·016 (0·008) R.Äqu. H_2CO/1 Liter, 0·0001 Mole $NaOH$/1 Liter.

ϑ in Min.	10^3x in Mol/1 Liter	K_2	$\bar{K}_2$	ϑ in Min.	10^3x in Mol/1 Liter	K_2	$\bar{K}_2$
0	0·00	—	—	100	7·62	0·57	10·70
5	0·26	0·20	0·41	120	9·16	0·70	
10	0·59	0·24	0·61	140	10·51	0·86	
15	0·87	0·24	0·52	160	11·59	1·03	
20	1·16	0·24	0·55	180	12·52	1·25	
30	1·81	0·27	0·72	200	13·31	1·55	
40	2·59	0·30	1·06	225	14·04	1·99	
50	3·39	0·34	1·31	250	14·56	2·54	
65	4·65	0·39	1·84	280	15·01	3·40	
80	5·99	0·47	3·21	320	15·44	5·35	

Tabelle 13. Versuchsreihe 12.

$KMnO_4$ und H_2CO wie in Versuchsreihe 11 0·00025 Mole $NaOH$/1 Liter

ϑ in Min.	10^3x in Mol/1 Liter	K_2	$\bar{K}_2$
0	0·00	—	—
2	0·55	1·10	2·28
4	0·94	0·97	2·12
6	1·30	0·93	1·92
10	1·88	0·84	1·80
15	2·57	0·80	1·87
20	3·21	0·79	1·97
30	4·44	0·80	2·16
40	5·57	0·84	2·59
50	6·66	0·87	3·57
65	8·19	1·01	
80	9·50	1·14	
100	10·97	1·36	
123	12·28	1·37	
150	13·44	2·19	
180	14·34	3·00	
210	14·91	4·06	
250	15·39	6·37	

Tabelle 14. Versuchsreihe 13.

$KMnO_4$ und H_2CO wie in Versuchsreihe 11 0·00050 Mole $NaOH$/1 Liter

ϑ in Min.	10^3x in Mol/1 Liter	K_2	$\bar{K}_2$
0	0·00	—	—
1	0·39	1·55	3·19
2	1·01	2·10	5·71
4	1·86	2·05	3·46
6	2·55	1·97	4·30
10	3·50	1·75	3·73
15	4·51	1·63	4·25
20	5·37	1·58	5·13
25	6·11	1·55	6·52
30	6·83	1·55	13·50
40	8·08	1·59	
50	9·17	1·68	
65	10·52	1·85	
80	11·60	2·06	
120	13·54	2·43	
150	14·42	2·90	
180	14·96	3·82	
210	15·30	5·01	
250	15·60	6·64	
300	15·76	9·74	

Bei Betrachtung der in den Tabellen zusammengefassten Versuchsergebnisse zeigt sich zunächst, dass über ein ziemlich weites Umsatzintervall — vom Beginn der Reaktion an gerechnet — eine

ganze Reihe der früher beobachteten Störungen kleiner werden bzw. ganz verschwinden. Dies kommt besonders in den von den Versuchsfehlern nicht so stark beeinflussten K_2-Werten zum Ausdruck. Gleichzeitig finden wir — besonders wenn wir mit den K_2-Werten der Versuchsreihe 4 vergleichen — eine Reaktionsbeschleunigung, welche ebenfalls besonders bei Reaktionsbeginn stark hervortritt. Gegen Ende des Gesamtvorganges scheint eine Verzögerung Platz zu greifen. Die anfängliche Reaktionsbeschleunigung ist recht erheblich, besonders

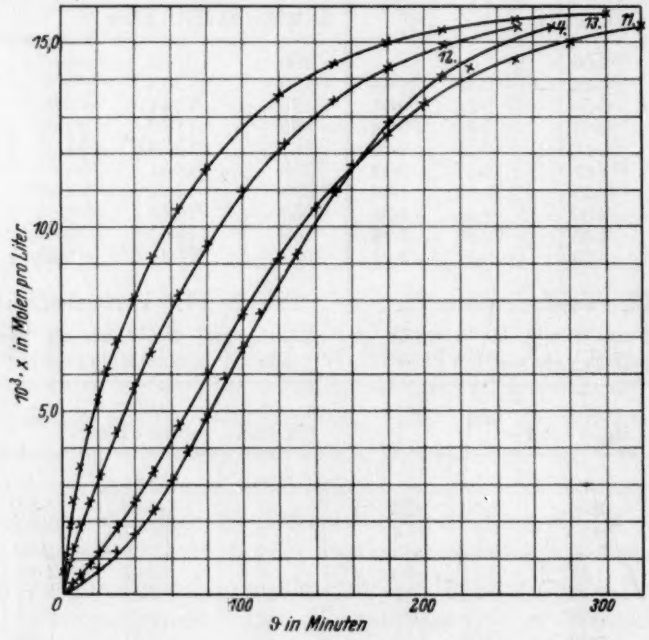


Fig. 2.

wenn man bedenkt, dass sie durch sehr geringe Zusätze von OH'-Ionen hervorgerufen wird.

Nach Gleichung (9) und (10) könnten während des ganzen Vorgangs unter den Konzentrationsbedingungen der Versuchsreihen 4 bzw. 11 bis 13 maximal 0·004 Mole OH' entstehen. Es ist aber sicher, dass nur ein sehr geringer Bruchteil dieser Menge gleichzeitig im Reaktionsgemisch vorhanden sein kann. Dies geht schon aus den Geschwindigkeitsverhältnissen der Reaktionen (9) und (10) hervor.

Der Reaktionsverlauf im Vergleich zu der in neutraler Lösung vor sich gehenden Reaktion ist auch aus den $x-\vartheta$-Kurven ersicht-

lich, die in Fig. 2 wiedergegeben sind. Daraus sehen wir, dass tatsächlich schon bei Zusatz von 0·0001 Molen *NaOH* die Anfangsbeschleunigung sehr stark herabgesetzt erscheint. Bei Zusatz von 0·00025 Molen *NaOH* ist die Anfangsbeschleunigung schon völlig verschwunden. Die erste *OH'*-Konzentration entspricht dem 40., die zweite dem 15. Teil jener Menge, welche notwendig wäre, um alle gebildeten Wasserstoffionen zu neutralisieren.

Tabelle 15.

Versuchsreihe Nr.	*OH'*-Konzentration in Molen/1 Liter	$\bar{K}_2$-Mittelwert
4	0·00000	0·30
11	0·00010	0·56
12	0·00025	2·09
13	0·00050	4·25

Gleichzeitig zeigt die Figur, dass die Reaktion in ihrer Gesamtheit trotz des stark beschleunigenden Einflusses der *OH'*-Ionen nicht rascher zu Ende verläuft als die in neutraler Lösung angesetzte Reaktion. Es heisst dies, dass die Reaktion in ihrer zweiten Phase durch den gleichen Einfluss verzögert wird, der sie in ihrem ersten Teilvorgang beschleunigt.

Am deutlichsten lässt sich der Einfluss der *OH'*-Ionen an den $\bar{K}_2$-Werten erkennen, welche sich lediglich auf die erste Phase des Gesamtvorgangs beziehen. Die Tabelle 16 zeigt den Umfang dieses Einflusses[1]).

[1]) Versucht man die mathematische Beziehung zu formulieren, welche zwischen der Hydroxylionenkonzentration und der Geschwindigkeitskonstante $\bar{K}_2$ besteht, so ergibt sich, dass diese beiden Grössen für die Versuche Nr. 12 bis 14 einander linear proportional sind. Eine Gleichung

$$\bar{K}_2 = 9400\, C_{NaOH} - 0{\cdot}38 \qquad (11)$$

beschreibt die hier herrschenden Verhältnisse sehr genau, denn sie ergibt für die einzelnen Koeffizienten die Werte 0·56, 1·97, 4·32 an Stelle von 0·56, 2·09 und 4·25 (siehe Tabelle 15).

Nach dieser Gleichung wäre die Geschwindigkeitskonstante für die unbeschleunigte Reaktion negativ (— 0·38 statt + 0·30). Deshalb kann der Gleichung (11) eine physikalische Bedeutung nicht beigemessen werden. Ihre Gültigkeit in alkalischer Lösung jedoch führt uns neuerlich vor Augen, wie stark die Wasserstoffionen, mögen sie auch in noch so geringer Menge intermediär bei der normal verlaufenden Permanganatreduktion durch Formaldehyd in anfänglich neutraler Lösung entstehen, den Verlauf des Prozesses stören bzw. beeinflussen.

Die Neutralsalzwirkung.

Die beiden die Geschwindigkeit der Permanganatreduktion durch Formaldehyd in neutraler Lösung bestimmenden Teilreaktionen zeigen auch insofern eine Verschiedenheit, als bei der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure ein Elektrolyt mit einem Nichtelektrolyten, bei der Ameisensäureoxydation zu Carbonat dagegen zwei gleichnamige Elektrolyte miteinander reagieren. Es war daher die Untersuchung des Einflusses den ein Zusatz eines Neutralsalzes auf den Verlauf und die Geschwindigkeit unseres Vorgangs ausübt von besonderem Interesse.

Um nur ganz allgemein einen Überblick darüber zu bekommen, von welcher Grössenordnung die Wirkung eines Neutralsalzes, das kein Ion mit den reagierenden Stoffen gemeinsam hat, ist und nach welcher Richtung sie verläuft, wurde eine Reihe von Versuchen mit stets steigenden Zusätzen von *NaCl* durchgeführt. In diesen Versuchen Nr. 14, 15, 16 und 17 betrug der Zusatz von *NaCl* 0·05, 0·1, 0·5 und 1·0 Mole pro Liter. Den Verlauf der Reaktion unter diesen Bedingungen zeigen die $x-\vartheta$-Kurven in Fig. 3. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer waren dieselben wie in der Versuchsreihe 4 und kann daher der Verlauf der Neutralsalzversuche direkt mit diesem Versuche verglichen werden. Den Einfluss des Neutralsalzzusatzes erkennt man auch aus den Angaben der Tabelle 16, in welcher die Reaktionsdauer des am wenigsten Störungen ausgesetzten zweiten und dritten Umsatzviertels in Abhängigkeit von der Neutralsalzkonzentration dargestellt ist.

Tabelle 16.

Versuchsreihe Nr.	*NaCl*-Konzentration in Molen/1 Liter	Reaktionsdauer des	
		2.	3.
		Umsatzviertels in Minuten	
4	0·0	43	52
14	0·05	48	84
15	0·1	53·5	99·5
16	0·5	76·5	148
17	1·0	98	164·5

Wir finden, dass bei geringen Zusätzen (Versuch R. 14 und 15) zunächst eine kleine Reaktionsbeschleunigung eintritt, die jedoch bald einer bedeutend grösseren Reaktionsverzögerung Platz macht. Steigert man die Neutralsalzzusätze, so lässt sich von Anfang an eine Reaktions-

verzögerung feststellen. Bei allen Versuchen sieht man, wie der Einfluss des Neutralsalzes mit dem Fortschreiten der Reaktion wächst und nach Erreichung des halben Umsatzes bedeutend grösser ist als am Reaktionsbeginn. Es würde dies heissen, dass mit fortschreitender Reaktion ein Teilvorgang immer mehr die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion beeinflusst, bei welchem Elektrolyte miteinander reagieren, eben eine Reaktion zwischen MnO_2'-Ion und HCO_2'-Ion.

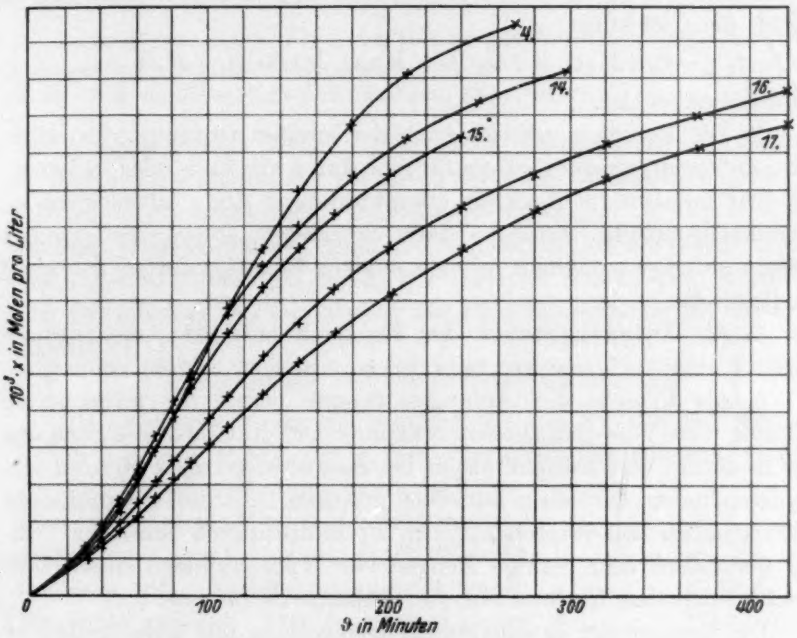


Fig. 3.

Überall finden wir jedoch die Anfangsstörungen der Reaktion in kaum verminderter Stärke vor, ein Zeichen, dass deren Ursache im Reaktionsmechanismus zu suchen ist und nicht als Konzentrationswirkung irgendwelcher Art aufgefasst werden kann.

Es ist schliesslich noch besonders hervorzuheben, dass der Neutralsalzeinfluss, wie er festgestellt werden konnte, nicht die erwartete Richtung hat. Da Ionen gleichen Vorzeichens miteinander reagieren, wäre wenigstens in der zweiten Reaktionsphase eine stärker beschleunigende Wirkung zu erwarten gewesen. Eine weitere Untersuchung auch des Einflusses anderer Neutralsalze wird diese Unstimmigkeit noch zu klären haben.

Zusammenfassung.

1. Die Permanganatreduktion durch Formaldehyd verläuft in neutraler Lösung nach der Gleichung:

$$4\,MnO_4' + 3\,H_2CO = 4\,MnO_2 + 2\,HCO_3' + CO_3'' + 2\,H_2O.$$

2. Bei einem Überschuss von Formaldehyd treten Störungen ein, die in einer Weiterreduktion des Reaktionsendproduktes, des MnO_2 bestehen, so dass bei sehr grossen Überschüssen der Gesamtvorgang durch die Gleichung:

$$2\,MnO_4' + 2\,H_2CO = Mn_2O_3 + 2\,HCO_3' + H_2O$$

zu beschreiben ist.

3. Die Reaktion verläuft nach der zweiten Ordnung. Es zeigen sich Anfangsstörungen, wie sie für eine durch ein End- oder Zwischenprodukt katalysierte Reaktion charakteristisch sind. Überschüsse an Reduktionsmitteln vermögen diese Störungen, sowie eine ständige Geschwindigkeitszunahme mit steigendem Reaktionsfortschritt nicht zu beseitigen.

4. Als Zwischenprodukt der Reaktion entsteht Ameisensäure, deren Wasserstoffionen nur teilweise neutralisiert werden können.

5. Als Ursache der Anfangsstörungen wurde die intermediäre Bildung von Wasserstoffionen erkannt. Die Anfangsbeschleunigung der Reaktion verschwindet schon bei Zusatz so geringer Mengen von Hydroxylionen, dass diese nur einen geringen Bruchteil der insgesamt bildungsmöglichen Wasserstoffionen zu neutralisieren vermögen. Daher üben auch sehr geringe Mengen von Hydroxylionen einen stark beschleunigenden Einfluss auf die Gesamtreaktion aus.

Die Ursache der Geschwindigkeitssteigerung mit fortschreitender Reaktion ist der raschere Verlauf der Folgereaktion, der Permanganatreduktion durch die intermediär gebildete Ameisensäure.

6. Die Neutralsalzwirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion wurde untersucht und nur bei sehr geringen Zusätzen teilweise im Einklang mit der Theorie gefunden. Die steigende Intensität dieser Wirkung mit steigendem Reaktionsfortschritt lässt sich teilweise durch den stufenweisen Verlauf des Gesamtvorganges erklären.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Untersuchungen an der Platin-Wasserstoffelektrode.

Von

Marg. Thalinger und M. Volmer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

Bei anodischer Polarisation treten an einer mit Wasserstoff bespülten blanken Platinelektrode Passivitätserscheinungen auf, die auf eine Vergiftung der Oberfläche durch eine Sauerstoffschicht zurückzuführen sind.

In einer kurzen Mitteilung macht S. Sekine[1]) aufmerksam auf ein eigenartiges anodisches Verhalten der Platin-Wasserstoffelektrode, welches an die bekannten Passivitätserscheinungen unedler Metalle[2]) erinnert. Gegenstand der folgenden Abhandlung ist die nähere Untersuchung dieser Vorgänge, welche von Interesse schien, weil man davon eine Erweiterung der Kenntnisse der Passivitätsphänomene erwarten konnte.

Beschreibung der Passivitätserscheinungen.

Die Versuchsanordnung bestand wie bei Sekine aus Element (H_2/Pt $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4, PbO_2), Messinstrument und Rheostat (Fig. 1). Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat aus Zink und Salzsäure entwickelt und zur Reinigung durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganat und Pyrogallol geleitet. Das Bleidioxyd hatte im Vergleich zum Platin eine sehr grosse Oberfläche und befand sich in einer porösen Tonzelle.

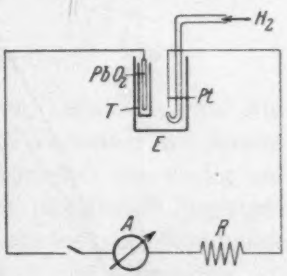


Fig. 1.

Durch allmähliche Herausnahme des Widerstands — Änderung immer nach 30 Sekunden — wurde die Abhängigkeit der Stromstärke von der Belastung festgestellt. Fig. 2 und 3 zeigen die Abhängigkeit der Stromstärke vom reziproken Gesamtwiderstand des Stromkreises, und zwar mit platiniertem bzw. blankem Platinblech. Die scheinbare Oberfläche der benutzten Elektroden betrug je 4 cm^2.

---

[1]) S. Sekine, Z. Elektrochem. **34**, 250. 1928. [2]) F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 420. 1922.

Da der Potentialsprung zwischen Bleidioxyd und Schwefelsäure bei der grossen Kapazität der Elektrode während der Stromentnahme konstant bleibt, steigt zunächst die Stromstärke linear an, solange

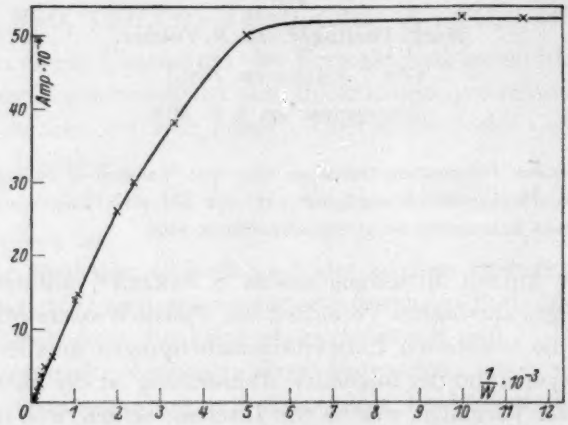


Fig. 2.

nämlich auch das Potential der Wasserstoffelektrode konstant bleibt. Bei der platinierten Elektrode ergibt sich der weitere Verlauf wie zu erwarten. Die Stromstärke nimmt schliesslich einen Endwert an,

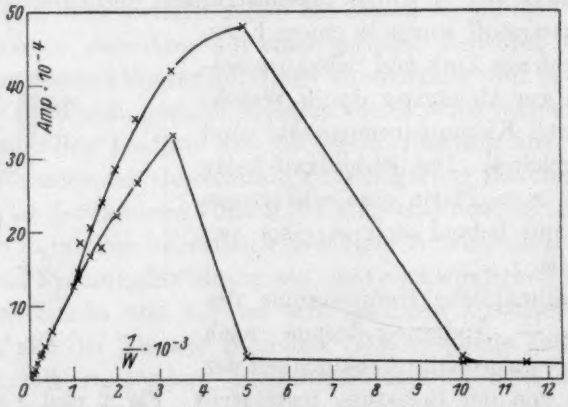


Fig. 3.

der durch die Nachlieferung des Wasserstoffs durch Diffusion bestimmt wird. Bei der blanken Elektrode hingegen fällt die Kurve bei einem gewissen Widerstand, der von der Vorbehandlung und der Grösse der Oberfläche abhängig ist, auf einen sehr kleinen Wert ab.

Bevor dieses geschieht, treten in einem bestimmten Widerstandsgebiet zeitliche Stromstärkeschwankungen regelmässig auf. In Fig. 3 sind die jeweils während der Beobachtungszeit erreichten maximalen Werte miteinander verbunden und ebenso die minimalen. Fig. 4 zeigt diese periodischen Änderungen der Stromstärke bei konstantem Widerstand während einer Beobachtungszeit von mehreren Minuten.

Die Stromstärke ändert sich in ziemlich stetig abnehmenden Perioden. Die Amplitude der Schwankungen hat einen konstanten Wert. Bei einer frisch ausgeglühten Elektrode beträgt die Dauer einer Periode gleich nach Stromschluss 10 Minuten bis zu 1 Stunde, je nach der Oberflächenbeschaffenheit, und verkleinert sich allmählich auf 10 bis 20 Sekunden. Nach ein oder mehreren Stunden, manchmal erst nach Tagen, sinkt die Stromstärke plötzlich auf 0 ab.

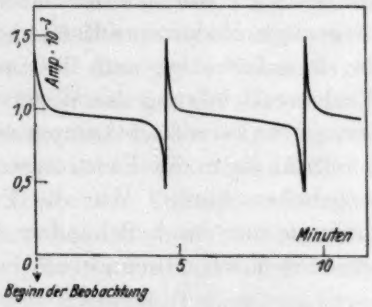


Fig. 4. (Widerstand 1000 Ohm.)

Gewöhnlich besteht eine Periode aus vier Teilen: 1. dem Abfallen der Stromstärke um etwa 30 %, 2. dem Verweilen der Stromstärke auf diesem Wert, 3. einem weiteren Absinken um wieder ungefähr 30 % des Anfangswertes und 4. einem plötzlichen Ansteigen auf den Ursprungswert. Es treten auch einzelne unvollkommene Schwankungen auf, die nur aus den Teilen 1, 2 und 4 bestehen.

Diese Schwankungserscheinungen sind ganz analog den bei den passivierbaren Metallen Chrom, Eisen, Nickel[1]) beobachteten.

Im allgemeinen spricht man von einer Passivierung solcher Metalle, die selber als Ion in Lösung gehen können. Die bei der Platin-Wasserstoffelektrode auftretende Ermüdung des Platins ist aber auch als Passivitätserscheinung zu betrachten, nur mit dem Unterschied,

[1]) F. Förster und F. Krüger, Z. Elektrochem. **33**, 406. 1927. B. Strauss und J. Hinnüber, Z. Elektrochem. **34**, 407. 1928.

dass die in Lösung gehenden Ionen Wasserstoffionen sind. Die Passivierung beruht auf einer Vergiftung des Platins bezüglich der Katalyse des Vorgangs $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot}$.

Das Eintreten der Passivierung ist, wie bereits erwähnt, in starkem Masse von der Vorbehandlung der Elektrode abhängig. Vor den meisten Versuchen wurde das Platinblech ausgeglüht und in warmem Königswasser abgeätzt. Elektrolytische Vorbehandlung mit Wasserstoff hatte auf das Verhalten der Elektrode keinen Einfluss, während bei vorangegangener Beladung der Elektrode mit Sauerstoff diese von Anfang an passiv war.

Die Beständigkeit des passiven Zustands ist, abgesehen von der Vorgeschichte der Elektrode, um so grösser, je grösser die passivierende Stromdichte war und je länger die Elektrode während des passiven Zustands belastet worden ist. War die Ermüdung noch nicht zu weit fortgeschritten, so genügte ein kurzes Öffnen und Wiederschliessen des Stromkreises, um sie aufzuheben, zum Teil auch lediglich eine Vergrösserung und Wiederverkleinerung des Widerstands. Die Passivität der Elektrode konnte für kurze Zeit dadurch verkleinert werden, dass das ursprünglich vollständig in den Elektrolyten getauchte Platin zum Teil aus diesem gehoben wurde. War die Ermüdung zu weit fortgeschritten, so wurde sie nur durch Behandeln der Elektrode mit warmem Königswasser oder durch Abschmirgeln beseitigt.

Untersuchungen über die Ursache der Passivität.

Einfluss der im Wasserstoff oder Elektrolyten vorhandenen Verunreinigungen.

Da die Ursache der beobachteten Unregelmässigkeiten sicher nicht in einer Konzentrationspolarisation zu suchen ist, kann sie nach dem bis jetzt Angeführten nur in einer Veränderung der Wasserstoffelektrode selbst, d. h. des Platins liegen. Es können Reaktionshemmungen eintreten, die vielleicht durch Bildung von Deckschichten aus den als Verunreinigungen im Wasserstoff oder im Elektrolyten vorhandenen Substanzen hervorgerufen werden. Als solche Verunreinigungen kommen in Frage: Arsen, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Blei, Salzsäure und Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxyd.

Die Untersuchung auf den Einfluss von Arsen, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Blei wurde bei konstantem Widerstand nach künstlichem Zusatz der betreffenden Substanz vorgenommen und zwar folgendermassen:

Bei einem konstanten Widerstand — etwa 1000 Ohm — wurde die Stromstärke des Elements mit reinem Elektrolyten ungefähr $^1/_4$ Stunde lang beobachtet. Ergab sich ein regelmässiges Verhalten der Schwankungen, so konnte nach Zugeben der verunreinigenden Substanz die durch sie verursachte Veränderung festgestellt werden und durch Vergrössern der zugegebenen Substanzmenge verstärkt werden.

Es ergab sich folgendes: 0·3 mg As_2O_3 in 100 cm³ $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 verlängerten die Schwankungsdauer um das Doppelte des ursprünglichen Wertes, 4 mg um das 10fache, durch Zugabe von 20 mg wurde sie um den 120fachen Wert verändert.

Dass Spuren von Arsen auf Platin einen vergiftenden Einfluss ausüben, ist bekannt und wurde auch für die Wasserstoffelektrode untersucht[1]). Es ist aber nicht anzunehmen, dass Arsen bei den im Anfang der Arbeit beschriebenen Vorgängen einen Einfluss ausübt. Durch den Wasserstoff könnte Arsenwasserstoff in den Elektrolyten gelangen. Aber mit der Dauer des Versuchs müsste die Arsenmenge zunehmen. Eine Vergrösserung der Arsenmenge hat aber, wie aus den Versuchen hervorgeht, eine Verlängerung der Schwankungsperiode zur Folge, während bei dem untersuchten Effekt sich die Schwankungsperiode mit der Dauer des Versuchs verkleinerte. Untersuchungen des dem Kippschen Apparat entnommenen Wasserstoffs auf Arsen fielen negativ aus. Ausserdem ergab eine Versuchsreihe mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff dieselben Ergebnisse.

Um den Einfluss von Schwefeldioxyd zu untersuchen, wurde dem Elektrolyten Natriumsulfit zugesetzt. 0·8 mg SO_2 in 100 cm³ Flüssigkeit verursachte eine Verlängerung der Schwankungsperiode um das Doppelte des ursprünglichen Wertes, 2 mg um das 30fache. Bei Zusatz von 5 mg war die Schwankungsdauer so gross, dass sie nicht mehr beobachtet werden konnte.

Eine Änderung der Amplitude der Schwankungen konnte bei diesen Beobachtungen nicht festgestellt werden. Mit steigendem Zusatz der vergiftenden Substanz wurde die Zeit des Abfallens der Stromstärke vom Maximum auf das Minimum kürzer, die Stromstärke bewegte sich immer längere Zeit auf dem Minimum bis endlich vollständige Passivierung eintrat.

Schwefelwasserstoff — als Natriumsulfid zugesetzt — hatte eine andere Wirkung. Bei Zusatz von 0·4 mg auf 100 cm³ Elektrolyt

[1]) Aten, Bruin und de Lange, Rec. Trav. chim. 46, 417. 1927.

wurden nur noch zwei Schwankungen beobachtet, deren Dauer dreimal so lang war als die der ursprünglichen. Dann fiel die Stromstärke allmählich auf 0 ab. Bei Zusatz von 0·7 mg setzte der allmähliche Abfall auf 0 ohne jede Schwankung sofort ein. Eine kurze Unterbrechung der Stromentnahme hatte auch noch in der Nähe von 0 ein Wiederansteigen der Stromstärke auf das Maximum und ein schnelles Sinken auf das Minimum zur Folge.

Falls sich während des Versuchs Spuren von Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd bilden sollten, müsste ihr Einfluss, wie die Überlegung bei Arsen gezeigt hat, eine allmähliche Verlängerung und keine Verkürzung der Schwankungsperiode zur Folge haben.

Um auf den Einfluss der Bleiionen zu prüfen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Einerseits wurde die Schwefelsäure an der Platinelektrode mit Bleisulfat durch Zugabe von Bleicarbonat gesättigt. Die so der Elektrodenflüssigkeit zugefügten Bleiionen hatten auf den Effekt keinen Einfluss. Andererseits wurde ein Versuch mit reiner Schwefelsäure ohne Bleidioxydelektrode gemacht, bei dem ein grosses platiniertes Platinblech als Gegenelektrode diente. An die zwei Elektroden wurde eine Spannung, kleiner als die Zersetzungsspannung, so angelegt, dass die blanke Platinelektrode Anode wurde. Die Grösse des Reststromes wurde mit einem Milliamperemeter unter Einschaltung eines Widerstandes beobachtet und zeigte dieselben Schwankungen wie bei Anwendung einer Bleidioxydelektrode.

Für den beschriebenen Effekt ist demnach die An- oder Abwesenheit von Bleiionen ohne Bedeutung.

Zusatz von Salzsäure in geringen Mengen hatte eine unbedeutende Verlängerung der Schwankungsperiode zur Folge. Durch 8 mg HCl in 100 cm^3 H_2SO_4 war die Schwankungsdauer etwa verdreifacht worden. Bei Anwendung grösserer Mengen HCl wurde die Periodizität des Effekts aufgehoben. Ein anderer Vorgang scheint sich dem ursprünglichen zu überlagern. Diese Beobachtung gab Anlass zu den folgenden Versuchen.

Die Änderung der Stromstärke mit dem Widerstand wurde bei dem Element:

$$(Pt_{\text{blank}})/H_2,\ HCl\ /\ H_2SO_4\ /\ PbO_2$$

beobachtet. Um die Chlorionen von der Bleidioxydelektrode fernzuhalten und so ihre Konstanz zu wahren, befand sie sich in einer mit reiner Schwefelsäure gefüllten Tonzelle. Zur Vermeidung grösserer

Diffusionspotentiale wurden die beiden Säuren in gleicher Konzentration angewandt.

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der Stromstärke in 7 norm. *HCl*. Im Vergleich zu Fig. 3 ist der zur Darstellung gewählte Massstab verzehnfacht.

Die Kurve zeigt, dass auch bei Salzsäure Schwankungen auftreten, die aber schon bei viel grösserem Widerstand einsetzen und viel früher aufhören als bei der entsprechend konzentrierten Schwefelsäure. Dem Schwankungsgebiet folgt ebenfalls ein plötzliches Verkleinern der Stromstärke, dem aber ein nun streng nach dem Ohm-

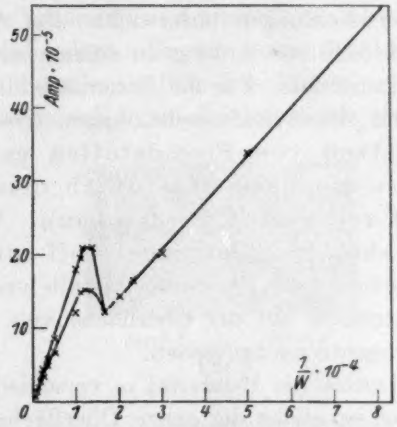


Fig. 5.

schen Gesetz bei konstant bleibender Potentialdifferenz sich richtender Wiederanstieg folgt.

Aus den Werten für Stromstärke und Widerstand wurde die jeweilige EMK berechnet. Aus ihr und dem Wert für das Einzelpotential der Bleidioxydelektrode ergibt sich der Wert für das Einzelpotential der Platinelektrode:

Bei offenem Stromkreis oder sehr kleinen Stromstärken hat die blanke Platinelektrode annähernd das Potential einer reversiblen Wasserstoffelektrode. Im Gebiet grösserer Stromstärken betätigt sie sich als reversible Chlorelektrode (In Fig. 5 der von Schwankungen freie zweite Teil der Kurve.)

Über den Einfluss der Konzentration der Salzsäure ist folgendes zu bemerken:

Wurde 1 norm. *HCl* als Elektrolyt benutzt, so änderte sich der Charakter der Kurve nicht, nur traten die Schwankungen bei etwas grösserer Stromstärke auf, die Platinelektrode nimmt erst bei grösserer Belastung das Chlorpotential an.

Wesentlich davon verschieden ist die Figur bei Verwendung von $^1/_{10}$ norm. Salzsäure. Die Schwankungserscheinungen treten erst bei viel grösseren Stromstärken auf, das Endpotential entspricht nicht mehr dem der Chlorelektrode sondern ist edler. Die Klemmspannung wird praktisch 0. Die Elektrode ist vollkommen passiv.

Durch Hinzufügen von Wasserstoffperoxyd zu der Schwefelsäure an der Platinelektrode wurde der Einfluss dieser Verbindung auf die Passivitätserscheinungen untersucht. Bei Anwesenheit von H_2O_2 zeigte die Elektrode von Anfang an einen positiveren Wert als den des Wasserstoffpotentials. Für die Potentialbildung ist praktisch das H_2O_2 massgebend; Passivitätserscheinungen treten nicht auf.

Die mit Zusätzen von Fremdstoffen gemachten Versuche zeigen, dass die Passivität durch diese wohl beeinflusst aber nicht verursacht werden kann. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass der Sauerstoff als Ursache der Passivität anzusehen ist. Es wurde deshalb versucht, das Vorhandensein des Sauerstoffs auf der Oberfläche von passivem Platin durch andere Experimente nachzuweisen.

Der Sauerstoff könnte die Passivität in verschiedener Weise verursachen. Er könnte entweder die ganze Oberfläche bedecken oder nur die katalytisch am wirksamsten Stellen vergiften.

Die Beobachtung der Gasentwicklung an einem Platindraht bei kleinen Stromdichten lässt deutlich erkennen, dass sowohl die Wasserstoff- als auch die Sauerstoffentwicklung immer zuerst an denselben bevorzugten Stellen stattfindet. Erst bei Erhöhung der Stromstärke werden auch nach und nach an den übrigen Stellen der Oberfläche Gasbläschen gebildet. Das stellenweise Auftreten von Bläschen wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass der Übergang vom Ionenzustand in den molekularen Zustand an einigen durch Gitterfehler bedingten, aktiven Stellen besonders leicht zustande kommt.

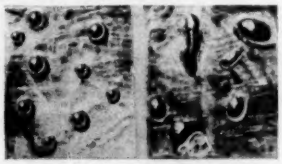
Es ist anzunehmen, dass der entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Aktivierung des Wasserstoffs, ebenfalls an den gleichen bevorzugten Stellen des Platinbleches hauptsächlich vor sich geht. Diese Stellen sind auch für den Sauerstoffangriff die empfindlichsten, und die Passivierung wird hier einsetzen. Zur völligen Passivierung dürfte

aber eine Vergiftung der ganzen Oberfläche erforderlich sein. Man geht wohl nicht fehl, wenn man eine graduelle Abstufung der Aktivität von verschiedenen Oberflächenstellen annimmt, die dementsprechend nacheinander vergiftet werden. Der unregelmässige Abfall der Passivierungszeitkurve (Fig. 4) wird auch durch eine solche Annahme verständlich.

Versuche über das Verhalten von Platin gegen Quecksilber.

Der Zustandsunterschied zwischen aktivem und passivem Platin lässt sich an einer ganz andersartigen Erscheinung beobachten.

Zwei aus einem Platinblech geschnittene kleine Bleche wurden mit Königswasser behandelt und ausgeglüht. Dann wurde ein Tropfen Quecksilber darauf gelegt. Es war keine Amalgambildung zu beobachten, das Platin wurde von dem Quecksilber nicht benetzt. Wurden die beiden Bleche jedoch kurze Zeit, das eine als Anode, das andere



Blech 1 *Blech 2*

Fig. 6.

als Kathode, zur Elektrolyse von Schwefelsäure benutzt, so war ihr Verhalten ganz anders. Nach Entfernen des Elektrolyten und vorsichtigem Trocknen der Bleche mit Filtrierpapier zeigte das anodisch behandelte keine Veränderung im Verhalten gegenüber Quecksilber, während bei dem kathodisch beladenen sofort Amalgamierung eintrat. Es spielte keine Rolle, ob bei der Elektrolyse die Zersetzungsspannung erreicht wurde oder nicht. Fig. 6 stellt die in ihrem Verhalten verschiedenen Bleche einander gegenüber. Ein leises Schütteln an dem Behälter genügt, um die lose auf dem mit Sauerstoff beladenen Blech 1 liegenden Quecksilberkugeln aus ihrer Lage zu bringen, während sie auf dem mit Wasserstoff beladenen Blech 2 fest haften und zerlaufen sind. Derselbe Effekt wurde auch beobachtet, wenn das Quecksilber ohne vorherige Entfernung des Elektrolyten auf die Platinbleche gelegt wurde. Durch nachträgliche Beladung mit Wasserstoff kann das mit Sauerstoff beladene Blech ebenfalls amalgamiert werden. Eine längere Bespülung mit Wasserstoff, der einem Kippschen Apparat

entnommen wurde, genügte bei trockenen Platinblechen auch, um die Amalgamierung zum Teil hervorzurufen.

Eine gewisse Verwandtschaft mit dem beschriebenen Verhalten von Platin hat nach KISTIAKOWSKY[1]) dasjenige von Stahl gegenüber Quecksilber. Unter gewöhnlichen Bedingungen amalgamiert sich Stahl nicht. Wird er jedoch unter Quecksilber zerbrochen, so tritt auf der Bruchfläche deutliche Amalgambildung auf.

Die unregelmässige Gestalt der verlaufenden Quecksilbertropfen weist auf die Existenz von Stellen verschiedener Benetzbarkeit hin. Der Parallelismus mit den Passivitätserscheinungen bei der Betätigung als Elektrode lässt vielleicht den Schluss zu, dass die Aktivzentren auch die benetzbareren sind.

Beobachtungen mit polarisiertem Licht.

Die Passivierung von Metallen ist schon von vielen Beobachtern hypothetischen Oxydschichten zugeschrieben worden. Aber erst durch die Arbeiten von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER[2]) konnte die Bildung von Oxydschichten bei der Berührung eines Metalles mit Sauerstoff optisch nachgewiesen werden. Durch die Arbeit von TRONSTAD[3]) wurde sie auch bei der elektrochemischen Passivierung bestätigt.

Es lag nahe, auch beim Platin die von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER ausgearbeitete Methode der Beobachtung der Oberflächenveränderung mit polarisiertem Licht anzuwenden.

Die ersten Messungen wurden mit einer nach der Beschreibung in der Arbeit von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER selbst zusammengestellten Apparatur ausgeführt. Doch konnte die Genauigkeit der Originalapparatur damit nicht erreicht werden. Die Versuche verliefen ergebnislos. Durch das Entgegenkommen von Herrn ZOCHER war es möglich, die Beobachtungen mit der von ihm bei den Passivitätsuntersuchungen am Eisen benutzten Apparatur zu wiederholen. Die genaue Beschreibung der Versuchsanordnung befindet sich in der bereits erwähnten Arbeit von TRONSTAD[4]).

Der Wahl eines geeigneten Platinspiegels stellten sich Schwierigkeiten entgegen, da die bisher benutzten Bleche zu dünn waren, um noch durch Polieren bearbeitet werden zu können. Durch Kathoden-

[1]) WL. KISTIAKOWSKY, Z. Elektrochem. **31**, 628. 1925. [2]) FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER, Z. physikal. Ch. **130**, 289. 1927. [3]) TRONSTAD, Z. physikal. Ch. **142**, 241. 1929. [4]) TRONSTAD, Z. physikal. Ch. **142**, 241. 1929.

bestäubung hergestellte Spiegel konnten nicht benutzt werden, da Versuche ergaben, dass Bestäubungsschichten sich ganz anders verhalten wie kompaktes Platin. Sie zeigen Ähnlichkeit mit dem Verhalten von platiniertem Platin. Diese Tatsache gab Anlass zu einer Reihe von Oberflächenuntersuchungen, auf die später eingegangen werden soll. Der zu den Beobachtungen mit polarisiertem Licht angewandte Spiegel wurde durch Schmelzen von reinen Platinresten im Knallgasgebläse hergestellt. Durch Aushämmern und Polieren konnte ein ziemlich fehlerfreier Spiegel von etwa 2 cm Durchmesser erhalten werden. In seinem Verhalten stimmte er mit den bisher benutzten Platinelektroden überein.

Das Potential des Platinspiegels wurde während der Beobachtung mit der Kompensationsmethode gegen eine Quecksilbersulfatelektrode bestimmt.

Zuerst wurde die Einstellung von Polarisator und Analysator vorgenommen ohne elektrochemische Polarisation des Platinspiegels. Bei darauf folgender Polarisation mit einer Spannung (etwa 1 Volt), die unter der Zersetzungsspannung des angewandten Elektrolyten ($^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure) lag, konnte zwischen dem Zustand des polarisierten Lichts nach der Reflektion an dem unter anodischer bzw. kathodischer Polarisation stehenden Platinspiegel keine Änderung festgestellt werden. Eine Änderung wurde auch nicht beobachtet, wenn sich die elektrochemische Polarisation mit gleichzeitiger Beobachtung des Polarisationszustandes des Lichts über ungefähr 1 Stunde erstreckte. Lag das angelegte Potential jedoch in der Nähe oder über der Zersetzungsspannung, so war bei Sauerstoffbeladung keine Änderung, bei Wasserstoffbehandlung hingegen sofort eine geringe, jedoch einwandfreie Änderung der Phasenverzögerung und des Amplitudenverhältnisses festzustellen.

Diese Änderung kann grundsätzlich zwei Vorgängen zugeschrieben werden: entweder wird die Oberfläche infolge der Reduktion des von Anfang an vorhandenen Oxyds verändert, oder es findet durch die Wasserstoffaufnahme eine Gittererweiterung des Platins statt.

In Gegenwart von Luft ist nach dem früheren das Platin passiv. Die vorhandene Oxydschicht wäre in unserem Falle durch die Wasserstoffentwicklung entfernt und dadurch das Reflektionsvermögen verändert worden. Gegen diese Annahme spricht die Tatsache, dass der Polarisationszustand des Lichts erst bei $e_h < 0$ geändert wurde, während der Übergang zwischen aktivem und passivem Zustand zwischen

den Potentialwerten $e_h = +0{\cdot}2$ und $+1{\cdot}0$ Volt lag (aus Fig. 3 und 4 zu entnehmen), was auch an dem hier verwendeten Spiegel noch einmal zur Sicherheit bestätigt wurde. In diesem Intervall war aber kein optischer Effekt zu beobachten. Ein solcher trat vielmehr erst bei $e_h < 0$ auf. Daher hat er nichts mit jener Passivität zu tun und muss auf Wasserstoffaufnahme des Platins zurückgeführt werden. Der Wasserstoff lagert sich in das Metallgitter ein und ändert dadurch seine optischen Konstanten. Auf röntgenographischem Wege ist die durch Wasserstoffbeladung des Platins hervorgerufene Gittererweiterung von Bredig und Allolio[1]) festgestellt worden.

Andererseits ist das Ausbleiben des optischen Effekts kein Argument gegen die Annahme einer Sauerstoffbedeckung. Eine Oberflächenveränderung eines Metalls hat auf den Polarisationszustand des Lichts keinen Einfluss, wenn die optischen Konstanten der Grenzschicht denjenigen des Metalls sehr nahe liegen. Als dafür massgebende Konstanten kommen der Brechungskoeffizient und der Absorptionskoeffizient in Frage[2]). Weil das aus Platin und Sauerstoff entstehende Produkt nicht einwandfrei bekannt ist, ausserdem die in Frage kommenden Konstanten von Platinoxyden in der Literatur nicht zu finden sind, ist ein sicherer Schluss unmöglich. Da die Konstanten aber sicher nicht identisch sind, spricht das Ergebnis der Versuche dafür, dass es bei der Passivierung der Platinoberfläche nicht zur Ausbildung dicker Oxydschichten von einigen Ångström kommt wie bei den unedlen Metallen[3]).

Versuche von Bowden[4]) geben einen Anhalt für die Dicke der Schicht. Er bestimmt die kleinste Elektrizitätsmenge, die erforderlich ist, um den Übergang einer Platinelektrode mit Sauerstoffbeladung zum Potential der Wasserstoffelektrode hervorzurufen. Nachdem die wirksame Oberfläche durch Vergleich der Polarisationskapazität mit der einer Quecksilberelektrode ermittelt worden war, liess sich berechnen, dass etwa soviel Sauerstoffatome durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, als der Zahl der Platinatome in der Oberfläche entsprach. Die Versuche wurden von uns als grössenordnungs mässig richtig bestätigt und gleichzeitig wurde festgestellt, dass die sauerstoffbeladene Elektrode in unserem Sinn passiv ist.

---

[1]) Bredig und Allolio, Z. physikal. Ch. **126**, 41. 1927. [2]) P. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 343. 1922. [3]) Tronstad, Z. physikal. Ch. **142**, 241. 1929. [4]) F. P. Bowden, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 446. 1929.

Bei diesen Versuchen zeigte sich bei BOWDEN und bei uns nebenbei immer die Bildung von geringen Platinoxydmengen, die durch ihr konstantes Potential sich kennzeichnen. Diese Oxydbildung dürfte an den Aktivzentren stattfinden und von da aus sich nur sehr langsam, d. h. bei kurzer Versuchsdauer nicht merkbar, ausbreiten.

Für die nach langer Versuchsdauer eintretende Ermüdung (S. 404) ist wohl die fortgeschrittene Oxydbildung verantwortlich.

Die monoatomaren Schichten, mit denen wir es bei der behandelten Passivität des Platins zu tun haben, sind dem nach von derselben Art, wie sie LANGMUIR auf Wolframdrähten[1]) bei hohen Temperaturen annimmt, und die unter anderem bei seinen bekannten Versuchen mit Wasserstoff- und Sauerstoffgemischen[2]) die entscheidende Rolle spielen.

Aufklärung des andersartigen Verhaltens von Platinspiegeln.

Es ist erwähnt worden, dass Platinspiegel, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt worden sind, sich bei der elektrolytischen Wasserstoffaktivierung anders verhalten als blankes Platin. Mit zunehmender Schichtdicke nähert sich das Verhalten von bestäubtem Platin immer mehr demjenigen von platiniertem Platin. Die gute aktivierende Wirkung des platinierten Platins ist ausser der grösseren Anzahl von aktiven Stellen auf seine im Vergleich zu blankem Platin um vieles vergrösserte Oberfläche zurückzuführen. Daher wird im folgenden versucht, die wahre Oberfläche der durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschichten mit der von blankem und platiniertem Platin zu vergleichen.

Die Oberflächenmessungen beruhen auf der Bestimmung der Polarisationskapazität der einzelnen Elektroden. Bei Verwendung desselben Elektrolyten sind die auf die Oberflächeneinheit bezogenen Kapazitätswerte ein relatives Mass für die wahren Oberflächen.

Die Methode ist von BOWDEN und RIDEAL[3]) bereits früher angewandt und mitgeteilt worden. Unsere Messanordnung ist etwas verschieden und schliesst sich an die Arbeit von BRANDES[4]) an. Die zu untersuchende Elektrode wurde durch kommutierten Gleichstrom abwechselnd zur Anode und Kathode gemacht. Zur Registrierung des Spannungsverlaufs zwischen der zu untersuchenden Elektrode und

[1]) J. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **17**, 607. 1921. [2]) J. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **17**, 621. 1921. [3]) BOWDEN und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928. [4]) H. BRANDES, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 111. 1929.

einer Tastelektrode diente nach einer Verstärkung mit einer Elektronenrohranordnung eine Oszillographenschleife und ein Edelmannsches Aufnahmegerät. Mit dieser Apparatur wird die zeitliche Veränderung des Elektrodenpotentials auf einem photographischen Film registriert. Vor dem Versuch wurde die Apparatur mit einer konstanten Spannung geeicht. Um einen Massstab für die Zeit zu haben, wurden gleichzeitig mit der Messschleife die Schwingungen einer Stimmgabel von bekannter Frequenz auf den Film projiziert. Bei der während einer Messung gleich bleibenden, bekannten polarisierenden Stromstärke ergibt sich aus der Zeitachse auch die aufgewandte Elektrizitätsmenge. Die anodischen und kathodischen Stromstösse, wie auch die Unterbrechungszeiten waren gleich lang.

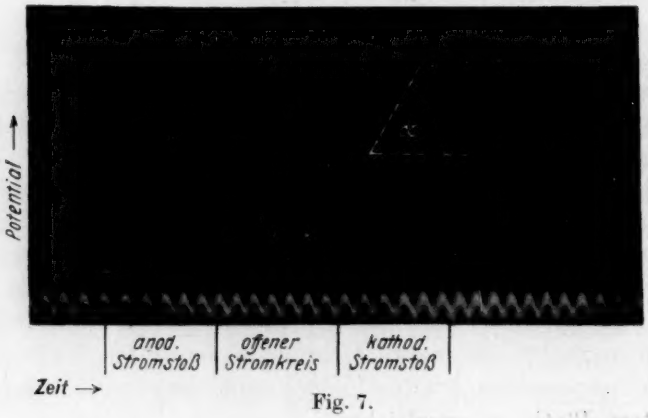


Fig. 7.

Fig. 7 gibt als Beispiel den Potentialverlauf bei einer 28 Minuten bestäubten Platinelektrode an, in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure gemessen. Das Diagramm entspricht praktisch demjenigen eines idealen Kondensators mit etwas Verlust; während der Stromunterbrechung fällt der Potentialwert durch eintretende Depolarisationsvorgänge ein wenig ab. Die Polarisationskapazität $C = \mathrm{ctg}\,\alpha$ beträgt in diesem Falle 324 Mikrofarad/cm^2.

Tabelle A gibt die für Elektroden verschiedener Beschaffenheit gefundenen Werte an.

Die gefundene Polarisationskapazität für blankes Platin schwankt zwischen 8 bis 50 Mikrofarad pro Quadratzentimeter. Die Polarisationskapazität ist natürlich für platiniertes Platin von der Länge der Platinierungszeit abhängig, je dicker die Schicht, um so grösser die Kapazität.

Tabelle A ($^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure).

Beschaffenheit der Oberfläche		Kapazität Mikrofarad/cm²
Platiniert		2500—5000
Blank		10—50
Stark geätzt		8—18
Bestäubt		
Bestäubungszeit Minuten	Dicke der Schicht cm	
2	$5 \cdot 10^{-7}$	72
5	$12 \cdot 10^{-7}$	80
10	$23 \cdot 10^{-7}$	153
28	$64 \cdot 10^{-7}$	324
40	$92 \cdot 10^{-7}$	454
80	$184 \cdot 10^{-7}$	1180

Zur Untersuchung der Zerstäubungsschichten wurde blankes Platinblech als Bestäubungsunterlage gewählt, weil Glasspiegel bei geringer Bestäubung wegen des hohen Widerstands Schwierigkeiten machten.

Um die bei den bestäubten Blechen angegebene Dicke der Bestäubungsschicht zu bestimmen, wurde gleichzeitig mit den zu bestäubenden Blechen ein Glimmerblättchen mitbestäubt und an der Gewichtszunahme die Schichtdicke bestimmt. Bei der Innehaltung von gleichen Bedingungen während der Bestäubung ergab sich die Änderung der Schichtdicke als der Bestäubungszeit proportional. Dies geht auch aus den Beobachtungen von RIEDE[1]) hervor. Die niedergeschlagene Schicht betrug pro Minute $5 \cdot 10^{-6}$ g für 1 cm².

Aus der Schichtdicke und dem Durchmesser der Platinatome ($2 \cdot 10^{-8}$ cm) ist die Zahl der niedergeschlagenen Atomschichten zu berechnen. In der Minute wurden etwa 10 Molekülschichten niedergeschlagen.

Die Versuche zeigen, dass die wahre Oberfläche von platiniertem Platin etwa 100- bis 500mal so gross ist als die von blankem. BOWDEN und RIDEAL[2]) fanden die wirksamen Oberflächen von blankem und platiniertem Platin im Verhältnis 1:1000. Sie benutzten zur Messung schwächere Stromstösse von längerer Dauer. Ausserdem wurden die Versuche unter sorgfältiger Fernhaltung von Luft ausgeführt.

[1]) A. RIEDE, Z. Physik **48**, 304. 1928. [2]) BOWDEN und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928.

Das bedingt vielleicht neben der Verschiedenheit der Platinschwarzschichten die quantitativen Unterschiede der Ergebnisse.

Streng genommen gibt nämlich die Methode der Kapazitätsbestimmungen kein eindeutiges Mass für die Oberfläche, sondern die Zahl der Aktivzentren spielt auch dabei mit. Denn die an diesen Stellen wirklich entladenen Ionen sind mit ihrer Ladung von der Aufladungselektrizitätsmenge abzuziehen. Man kann das auch so ausdrücken, dass die aktivierenden Stellen diejenigen sind, an denen der Abstand der positiven und negativen Ladungen sehr klein ist, so dass es Punkte hoher spezifischer Kapazität sind. Eine Vergiftung der Oberfläche durch Sauerstoff bedingt demnach eine Kapazitätsverkleinerung.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Oberfläche von blankem Platin durch Bestäuben vergrössert wird. Die Bestäubungsschicht muss ähnlich der durch Platinierung hergestellten ein lockeres Gefüge haben. Durch Altern wird sie gröber kristallin, die Oberfläche verkleinert sich mit der Zeit. 2 Tage nach der Herstellung beträgt sie nur noch ungefähr ein Drittel der ursprünglichen Grösse. Dieselbe Wirkung wie das Altern, nur in verstärktem Masse, hat ein Ausglühen der bestäubten Elektrode. Das Altern der Oberfläche konnte natürlich auch bei den auf elektrolytischem Wege hergestellten platinierten Platinblechen beobachtet werden.

Aus der Tatsache, dass dünne Metallschichten eine lockere Struktur zeigen, wird auch klar, warum der spezifische Widerstand dünner Schichten so bedeutend von dem des kompakten Metalles abweicht. Braunbek[1]) stellte fest, dass der spezifische Widerstand dünner Quecksilberschichten sehr gross ist, zuerst schnell, dann langsamer mit steigender Schichtdicke abfällt und offenbar asymptotisch einem Grenzwert für dicke Schichten zustrebt.

Bei dünnen Schichten bildet das niedergeschlagene Metall keine lückenlose Bedeckung der darunter liegenden Fläche, so dass die eigentlich vom Metall bedeckte Fläche sehr klein ist im Verhältnis zur ganzen Fläche und der aus der scheinbar bedeckten Fläche berechnete spezifische Widerstand sehr gross ist. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Zusammenhang zwischen den früher lose nebeneinander liegenden Atomgruppen immer grösser und der spezifische Widerstand der Schicht immer kleiner.

---

[1]) W. Braunbek, Z. Physik **59**, 195. 1930.

Zusammenfassung.

Das anodische Verhalten einer Wasserstoffelektrode mit blankem Platin ist ganz analog dem von den bekannten passivierbaren Metallelektroden wie Eisen, Chrom, Nickel usw., mit dem einzigen Unterschied, dass die Passivität nicht das Inlösunggehen von Metallionen sondern das von Wasserstoffionen betrifft. Die Passivität erscheint hier als Vergiftung des Katalysators Platin bezüglich des Vorganges: $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot}$.

Die Vergiftung geschieht durch Sauerstoff, von welchem etwa eine monoatomare Schicht ausreichend ist. Allmählich wird bei der Polarisation die Schicht verdickt und dadurch stabiler. Die Sauerstoffschicht verhindert auch eine Amalgamierung. Sie ist im Gegensatz zu den Passivitätsschichten auf unedlen Metallen optisch nicht feststellbar.

Nebenbei ergab sich ein optischer Effekt bei Wasserstoffbeladung des Platins.

Ferner konnte gezeigt werden, dass durch Kathodenzerstäubung hergestellte Platinschichten ein lockeres Gefüge mit grosser Oberfläche darstellen.

Berlin, Institut für physikal. Chem. u. Elektrochem. der Techn. Hochschule.

Die Metastabilität der Materie und unsere sogenannten physikalisch-chemischen Konstanten.

Von

Ernst Cohen.

(Eingegangen am 15. 8. 30.)

Es wird nochmals nachdrücklich auf die Notwendigkeit hingewiesen bei der Bestimmung von physikalisch-chemischen Konstanten fester Stoffe nicht nur auf deren chemische, sondern auch auf ihre physikalische Reinheit zu achten.

In einer Mitteilung unter dem Titel „I fotogrammi delle polveri in relazione alla purezza fisica e chimica delle sostanze“[1]) bemerkt G. R. Levi[1]): „Non posso assolutamente condividere le conclusioni un po'catastrofiche di Cohen secondo il quale molte delle constanti chimico fisiche da noi concordemente accettate, e raccolte nelle tabelle di Landolt o nelle publicazioni similari, sarebbero in realtà errate del 5, 10 . . . 200% e più.“

Herr Levi zitiert dabei Mitteilungen, welche ich seinerzeit über „Die Metastabilität der Materie und unsere physikalischen Konstanten“ gelegentlich der Tagungen der Deutschen Bunsengesellschaft zu Darmstadt[2]) bzw. zu Berlin[3]) gemacht habe, und welche eine kurzgefasste Zusammenstellung der Arbeiten darstellen, welche von mir und meinen Mitarbeitern sowie von anderen Forschern auf diesem Gebiet veröffentlicht wurden.

Merkwürdigerweise begnügt Herr Levi sich damit, zum Ausdruck zu bringen, dass er sich dem Ergebnis dieser Untersuchungen nicht anschliessen kann, bringt aber keine neuen Experimente, welche die Unrichtigkeit unserer Versuche darlegen bzw. unseren aus jenen gezogenen Schluss entkräften, den Schluss, dass viele (wenn nicht alle) physikalisch-chemischen Konstanten fester Stoffe, die bisher bestimmt wurden, infolge des Auftretens metastabiler Formen, sehr grosse Fehler enthalten, so dass eine Neubestimmung derselben an physikalisch und chemisch reinen Präparaten dringend notwendig geworden ist.

---

[1]) G. R. Levi, Atti dell III Congresso Nazionale di Chimica Pura e Applicata, Firenze e Toscana, Maggio 7, 118. 1929. [2]) Z. Elektrochem. **31**, 539. 1925. [3]) Z. Elektrochem. **35**, 620. 1929.

Es dürfte genügen, an die sämtlich in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Arbeiten über diesen Gegenstand zu erinnern sowie an mein Buch[2]), worin ein Teil des Materials (bis 1926) zusammengestellt wurde. Herr LEVI, welcher diese Arbeiten nicht zitiert, wird daraus ersehen, dass nicht allein von mir und meinen Mitarbeitern, sondern auch von anderen Forschern tatsächlich die obengenannten Fehler von 5, 10 . . . 200% in den physikalisch-chemischen Konstanten vieler fester Stoffe nachgewiesen worden sind, und dass sich unter den „anderen Forschern" solche befinden, die anfangs diesem für den Chemiker sowohl wie für den Physiker recht „unbequemen" Resultat abneigend gegenüberstanden.

Fast täglich werden allerseits neue Fälle aufgedeckt, welche sich den bisherigen Ergebnissen nach dieser Richtung anschliessen[3]), so dass ein Zweifel an der Richtigkeit unserer Ergebnisse, wennschon dieselben, vom konservativem Standpunkt betrachtet, „un po'catastrofiche" sind, kaum mehr bestehen kann.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Bemerkung von NERNST gelegentlich der Diskussion über unser Thema in der Bunsengesellschaft in Berlin[4]) hinzuweisen, die, wie sich herausstellen wird, dem Tatbestand nicht entspricht.

NERNST führte damals folgendes aus: „. . . Die zahllosen Messungen REGNAULTS, z. B. an festen Körpern, beziehen sich doch so gut wie vollständig auf wohldefinierte Systeme und behalten ihre volle Bedeutung . . ."

Schlägt man indes die betreffenden Originalmitteilungen REGNAULTS nach, so ergibt sich ohne weiteres, dass REGNAULT selbst sich bei seinen klassischen Untersuchungen über die spezifische Wärme der Stoffe der Schwierigkeit bewusst war, völlig stabile Systeme darzustellen. So äusserst er sich gelegentlich der Besprechung der Art und Weise, in der er die verwendeten Substanzen zum Versuch vorbereitete, folgenderweise[5]):

---

[1]) Z. physikal. Ch. **94**, 450, 465, 471. 1920. **109**, 81, 97, 100, 109. 1924. **113**, 146. 1924. **115**, 151. 1925. **127**, 183. 1927. **137**, 289. 1928. **139**, 273. 1928. **140**, 199, 391. 1929. [2]) Physikalisch-chemische Metamorphose. Leipzig 1927. Auch Englisch. New York 1926 und 1929. [3]) Vgl. z. B. die Arbeiten von F. C. KRACEK und seiner Mitarbeiter im Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington (J. physical Chem. **33**, 1281, 1304. 1929. **34**, 188, 225. 1930). [4]) Z. Elektrochem. **35**, 62. 1929. [5]) Ann. Chim. et Physique **73**, 1. 1840, speziell daselbst S. 68.

„Le peu que je viens de dire ici sur la variation que la chaleur spécifique d'un métal peut subir par l'écrouissage, suffit pour montrer la nécessité de faire les expériences sur des substances dans lesquelles les molécules ont bien pris leurs positions naturelles, par exemple dans les matières qui, après fusion, se sont refroidies lentement. Or ces conditions ne peuvent pas toujours être remplies dans la pratique."

Über die Vorbereitung der untersuchten Salze schreibt REGNAULT[1]): „Les matières salines qui peuvent être fondues sans subir d'altération, ont été coulées en plaques, puis concassées . . .", während er über die untersuchten Legierungen bemerkt[2]): „Les métaux étaient mélangés, en poudre quand cela paraissait nécessaire, puis fondus dans un creuset de terre; on agitait vivement la matière fondue avec un tige de verre ou de fer pour rendre la combinaison homogène; puis on la solidifiait brusquement en la coulant sur un corps froid."

Ganz unzweideutig tritt hier zutage, dass auch bei REGNAULT die Möglichkeit vorgelegen hat, dass er nicht stabile Systeme, sondern Gemenge von stabilen und metastabilen Formen untersucht hat, dass somit eine Wiederholung jener Messungen mit völlig definierten, physikalisch und chemisch reinen Objekten not tut.

---

[1]) REGNAULT, Ann. Chim. et Physique (3) **1**, 129. 1841, speziell daselbst S. 134.
[2]) Ann. Chim. et Physique (3) **1**, 129. 1841, speziell daselbst S. 135.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
August 1930.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. IV.

Über die Adsorption von Säuren durch entgaste und durch wasserstoffgesättigte Kohle.

Von

R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 30.)

Versuche über die Adsorption von Säuren an entgaster Kohle, über die Adsorption in Gegenwart von wechselnden Sauerstoffmengen und über die Adsorption an wasserstoffgesättigter platinierter Kohle werden beschrieben und Schlüsse über den Mechanismus der Säureadsorption aus ihnen gezogen. Es wird angegeben, wie sich die Adsorptionseigenschaften der Kohlenoberfläche Säuren gegenüber beim Erhitzen im Vakuum verändern.

I. Einleitung.

In der vorläufigen Mitteilung von R. Burstein und A. Frumkin[1]) wurde nachgewiesen, dass aktivierte Kohle, welche längere Zeit bei 1000° erhitzt wurde, die Fähigkeit verliert, Salzsäure aus verdünnten (0·01 norm.) Lösungen zu adsorbieren; in Berührung mit Sauerstoff wird die Adsorptionsfähigkeit der Kohle Säuren gegenüber wieder hergestellt, und zwar ist in diesem Falle, wie durch spätere Versuche gezeigt wurde[2]), die adsorbierte Säuremenge der aufgenommenen Menge Sauerstoff äquivalent, solange letztere unter einer gewissen Grenze bleibt.

Dadurch wurde der durch eine Reihe von früheren Arbeiten[3]) über sauerstoff- und wasserstoffbeladene Kohle begründete Schluss bestätigt, wonach die hohe Adsorbierbarkeit der Säuren, die bekanntlich zu einer hydrolytischen Spaltung von Neutralsalzen führen kann, durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingt ist.

Die Richtigkeit dieser Theorie sowie der Beobachtungen von Burstein und Frumkin ist von Schilow und Tschmutow bezweifelt

---

[1]) R. Burstein und A. Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 219. 1929. [2]) Frumkin, Koll. Z. **51**, 123. 1930. [3]) Frumkin und Obrutschewa, Z. anorg. Ch. **158**, 84. 1926. Frumkin und Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1816. 1927. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 141. 1929. Burstein und Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 158. 1929.

worden. Schilow und Tschmutow erklärten in ihrer ersten, diesem Gegenstand gewidmeten Arbeit[1]) die hydrolytische Spaltung von Neutralsalzen durch Kohle durch eine primäre Adsorption von Cl'-Ionen, welche dann aus der neutralen Lösung $H^{\cdot}$-Ionen trotz ihrer kleineren Konzentration vorzugsweise adsorbieren. Eine Adsorption dieser Art würde die Kohle negativ aufladen. In einer späteren Arbeit beschreiben Schilow und Tschmutow[2]) Versuche mit entgaster Kohle, wobei festgestellt wird, dass entgaste Kohle aus neutralen KCl-Lösungen keine Säure adsorbiert. Dagegen wurde aus verdünnten (etwa 0·01 norm.) HCl-Lösungen, im Gegensatz zu den Befunden von Burstein und Frumkin, eine merkliche, wenn auch kleine Säureadsorption beobachtet, welche Schilow und Tschmutow zunächst als eine molekulare Adsorption deuteten. Um das Auftreten der Säureadsorption aus neutralen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff zu erklären, nehmen Schilow und Tschmutow in dieser Arbeit eine Bildung von OH'-Ionen auf Kosten des adsorbierten Sauerstoffs an, welche dann mit den Anionen der Lösung umgetauscht werden (bzw. unter intermediärer Bildung von HCO_3'-Ionen auf Kosten der Kohlensäure, welche durch Oxydation der Kohle entstehen kann). Diese Erklärung nähert sich schon wenigstens in dem wesentlichsten Punkte der von uns aufgestellten Theorie. In den im Laufe der letzten Monate erschienenen Arbeiten[3]) stellen sich Schilow und Tschmutow schon durchaus auf den Standpunkt, dass die Säureadsorption durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingt ist, wobei dieses allerdings als eine vollständig neue Theorie aufgestellt wird. Den wesentlichsten Unterschied unserem Standpunkte gegenüber erblicken dabei die zitierten Autoren scheinbar darin, dass wir die Bildung von OH'-Ionen auf der Kohlenoberfläche, welche eine positive Aufladung der Kohle mit sich bringt und die Säureadsorption hervorruft, mit der Einstellung einer durch die Sauerstoffbeladung bedingten Potentialdifferenz zwischen Kohle und Lösung in Zusammenhang bringen, während Schilow und Tschmutow von Oberflächenoxyden mit basischen Eigenschaften sprechen. Wir glauben, dass eine Gegenüberstellung dieser Art durchaus unbegründet ist. Dass aktivierte Kohle sich wie eine Sauerstoffelektrode verhält, deren Potential vom p_H der Lösung abhängt, ist eine experimentelle Tatsache, die übrigens bekanntlich sogar tech-

[1]) Z. physikal. Ch. **133**, 200. 1928. [2]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. **143**, 41. 1929. [3]) Z. physikal. Ch. (A) 148, 233. 1930. Schilow, Koll. Z. **52**, 107. 1930.

nisch verwendet wird. Daraus folgt aber mit Notwendigkeit, dass, wenn Kohle mit einer elektrolythaltigen Lösung in Berührung gebracht wird, Adsorptionsvorgänge auftreten müssen, welche mit dem Austausch von OH'- (oder $H^{\cdot}$-)Ionen zwischen beiden Phasen verknüpft sind[1]).

Die Vorstellung, der zufolge die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche einer Sauerstoffelektrode einfach so erfolgt, dass die notwendige Menge von OH'-Ionen in die Lösung geschickt wird und die positiven Ladungen der Oberfläche eine äquivalente Menge Anionen anziehen, ist nicht die einzig mögliche unter denen, welche das Zustandekommen eines O_2-Potentials zu deuten erlauben, aber sicher die einfachste, und genügt vollkommen zur Erklärung des Adsorptionsverhaltens von Kohle, die bei hoher Temperatur aktiviert wurde (oder die nach Entgasung mit Sauerstoff in Berührung gebracht wurde)[2]). Dabei haben wir aber niemals bezweifelt, dass der Übergang von O_2 in Hydroxylionen intermediär unter Bildung von Oberflächenoxyden (durch primäre Valenzen adsorbierter Sauerstoff)[3]) erfolgt, was ja bekanntlich für Sauerstoffelektroden ganz allgemein angenommen wird. Es schien uns aber unzweckmässig, von einer grösseren oder kleineren Basizität dieser Oberflächenoxyde zu sprechen, da man in diesem Falle, z. B. bei Einführung von Platin, eine Steigerung der Basizität[4]) annehmen müsste, wozu gar keine chemischen Analogien bekannt sind, wogegen die Deutung der beobachteten

---

[1]) Frumkin und Obrutschewa, loc. cit. Für Adsorptionsvorgänge dieser Art haben Lange und Berger vor kurzem (Z. Elektrochem. **36**, 171. 1930, vgl. auch Z. physikal. Ch. (A) **147**, 470. 1930) die Bezeichnung potentialbestimmende Ionenadsorption vorgeschlagen. Uns scheint aber, dass diese Bezeichnung vielleicht nicht ganz glücklich gewählt ist, da z. B. die Adsorption von Teträthylammoniumchlorid an der freien Oberfläche einer wässerigen Lösung auch eine „potentialbestimmende Ionenadsorption" ist, ihrem Wesen nach aber zu einer ganz anderen Gruppe von Vorgängen gehört. Vielleicht würde der Ausdruck „Verteilungsadsorption" das Charakteristische an diesen Adsorptionsvorgängen, nämlich ihren Zusammenhang mit dem Übergang eines Bestandteils (in unserem Falle Sauerstoff) in Ionenform aus einer Phase in die andere, besser wiedergeben. [2]) Zur Frage der Deutung des Verhaltens von Kohle, welche in Gegenwart von Luft auf einige hundert Grad erhitzt wurde, und die eine andere Struktur der Oberflächenschicht aufweist (H. Kruyt und G. Kadt, Koll. Z. **47**, 44. 1929), haben wir schon am angeführten Orte Stellung genommen (Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 144. 1930) und möchten auf diesen Gegenstand nicht wieder zurückkommen, solange kein neues Versuchsmaterial vorhanden ist. [3]) Vgl. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 143. 1929. [4]) Loc. cit., S. 156.

Erscheinungen vom elektrochemischen Standpunkt aus gar keine Schwierigkeiten bereitet. Gehen wir jetzt aber zu Einzelheiten über, so ergeben sich auch reelle Unterschiede zwischen der Auffassung von SCHILOW und TSCHMUTOW und der, die wir für richtig halten. Nach der letzten Formulierung von SCHILOW und TSCHMUTOW bildet nämlich Sauerstoff an der Kohlenoberfläche zwei Arten von Oberflächenoxyden, wobei der Sauerstoff in dem primären Oxyd so fest gebunden ist, dass die Bindung selbst durch eine Erhitzung im Vakuum auf 1000° nicht gelöst wird. Bei einem ziemlich scharf definierten, höheren Sauerstoffdrucke soll dann ein zweites, sauerstoffreicheres Oberflächenoxyd entstehen. Diese Auffassung wird durch eine Kurve begründet, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Säuremenge von dem Sauerstoffdrucke über der Kohlenoberfläche darstellt (ob es sich um einen Gleichgewichtsdruck handelt, ist aus der Beschreibung der Versuche nicht ganz klar). Die Säureadsorption hat auch bei den kleinsten erreichbaren Drucken einen konstanten Wert, welcher bei Vergrösserung des Sauerstoffdruckes beinahe sprunghaft ansteigt, um dann wieder konstant zu bleiben. Auf die Einzelheiten dieser Versuche werden wir noch weiter unten eingehen; wir möchten aber jetzt schon vorwegnehmen, dass die bei den kleinsten Drucken beobachtete Säureadsorption von einer etwaigen Sauerstoffbeladung der Kohlenoberfläche unabhängig ist; sie tritt nur bei höheren Säurekonzentrationen auf (in den Versuchen von SCHILOW und TSCHMUTOW war die Säure 0·2 norm.) und hat durchaus denselben Charakter, wie etwa die Adsorption der Säuren an der freien Oberfläche wässeriger Lösungen; bei Verdünnung der Säure geht diese Adsorption rasch auf Null herab, wodurch die negativen Befunde von BURSTEIN und FRUMKIN erklärt (und bestätigt) werden; bei genügend hohen Säurekonzentrationen wird aber diese Adsorption nicht nur an entgaster, sondern sogar an wasserstoffgesättigter Kohle beobachtet. Die ursprüngliche Theorie muss also in dem Sinne erweitert werden, dass neben der sehr festen, durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingten Bindung der Säure eine viel lockerere, molekulare Säureadsorption zu berücksichtigen ist[1]). Für die Annahme zweier basischer Oxydationsprodukte, welche sich bei der Berührung von Sauerstoff mit Kohle bilden sollen, scheinen uns hiermit keine genügenden experimentellen Gründe vorhanden zu sein.

[1]) FRUMKIN, Koll. Z. 51, 124. 1930.

Wir möchten jetzt auf die Methodik und die Resultate unserer Versuche über das Verhalten von entgaster und wasserstoffgesättigter Kohle, welche im Laufe des letzten Winters ausgeführt wurden, etwas näher eingehen.

II. Versuchsmethodik.

Die Apparatur, welche bei diesen Versuchen zur Verwendung kam, war von der in der Abhandlung von BURSTEIN und FRUMKIN[1]) beschriebenen nur wenig verschieden (Fig. 1, I). Die abgewogene aktivierte Kohle befand sich im Quarzrohr A, welches mittels eines Quarz-Duranschliffes mit den übrigen Teilen verbunden war. Vor

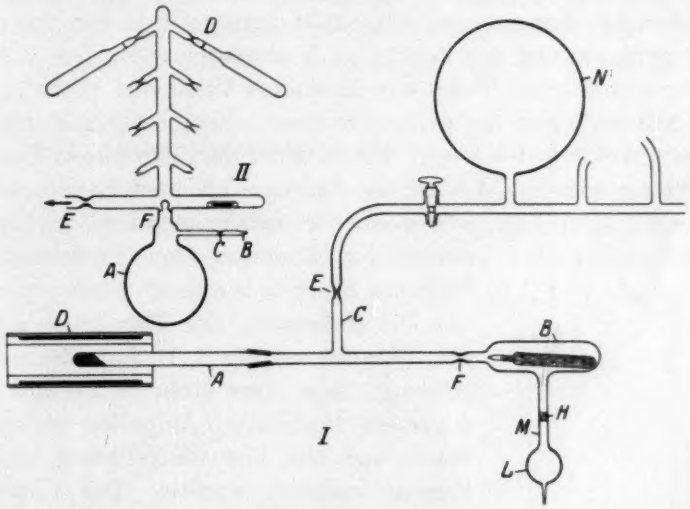


Fig. 1.

Versuchsanfang wurde ein zugeschmolzenes Röhrchen mit der entgasten Flüssigkeit in B eingeführt. Die Evakuierung erfolgte durch C. Nachdem das ganze System bis zum Hochvakuum evakuiert war, wurde der Ofen D eingeschaltet und die Temperatur auf 1000° gebracht. Die Kohle wurde bei dieser Temperatur, falls nichts anderes angegeben, während 36 Stunden erhitzt, wobei die entweichenden Gase fortdauernd mittels eines Aggregates von Quecksilberpumpen abgepumpt wurden. Sodann wurde das Rohr C in E abgeschmolzen, nach dem Erkalten die Kohle in B umgeschüttelt und das Gefäss B von A in F abgeschmolzen. Das Röhrchen mit der Flüssigkeit wurde

[1]) BURSTEIN und FRUMKIN, loc. cit., S. 161.

durch Schütteln von B zertrümmert, so dass die Flüssigkeit mit der Kohle in Berührung kam, das Schütteln dann bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes fortgesetzt, die Lösung durch das Filter H in die Kugel L abfiltriert und letztere in M von B abgetrennt.

In den Sauerstoffversuchen wurde zwischen C und dem Pumpenaggregat noch eine Kugel N eingeschaltet, welche nach Belieben mit einer Sauerstoffquelle oder mit den Pumpen verbunden werden konnte. Nach vollendeter Evakuierung wurde der Hahn zwischen N und C geschlossen, Sauerstoff in N bis zum erwünschten Druck eingelassen und die Verbindung mit der Kohle wieder hergestellt, so dass letztere mit dem Sauerstoff in Berührung kam. Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht einigermassen eingestellt hatte, wurde der Sauerstoffdruck gemessen und das Rohr C in E abgeschmolzen. Das Volumen des abgeschmolzenen Teiles war in einigen Versuchen 65 cm^3, in anderen 320 cm^3, das des ganzen Systems einschliesslich N und des Manometers etwa 1·5 Liter. Es ist klar, dass aus diesen Daten in Verbindung mit den Werten des Anfangs- und des Enddruckes die adsorbierte Sauerstoffmenge sowie die Gesamtmenge des Sauerstoffs im abgeschmolzenen Teile des Systems berechnet werden konnten.

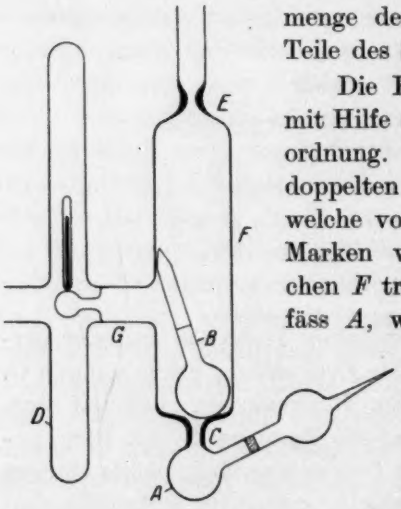


Fig. 2.

Die Entgasung der Flüssigkeit erfolgte mit Hilfe der auf Fig. 1, II dargestellten Anordnung. Das obere Rohr D war mit einer doppelten Reihe von Ampullen verbunden, welche vor dem Versuch kalibriert und mit Marken versehen wurden. Das Glaskügelchen F trennte zunächst D vom unteren Gefäss A, welches die zu entgasende Flüssigkeit enthielt. Das Gefäss A wurde mittels des Rohres C und einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle (auf der Figur nicht wiedergegeben) mit einer Ölpumpe verbunden und die Lösung unter mässigem Erwärmen bis zur Hälfte ihres Volumens eingekocht, wonach das Verbindungsrohr in C abgeschmolzen wurde. Jetzt wurde das seitliche Rohr E an eine Hochvakuumpumpe angeschmolzen, der obere Teil der Anordnung während einiger Stunden evakuiert und dann von der Pumpe abgeschmolzen. Nach Zertrüm-

merung des Kügelchens F wurden die Ampullen mit der Lösung bis zur Marke aufgefüllt und von dem Rohr D abgeschmolzen. Auf diese Weise war es möglich, eine Reihe von Ampullen mit entgasten Lösungen von identischer Zusammensetzung herzustellen.

Die auf Fig. 2 abgebildete Anordnung diente zur Nachprüfung der Möglichkeit einer H_2-Entwicklung bei der Einwirkung von Säure auf entgaste Kohle. Die nach der soeben beschriebenen Methode entgaste Kohle wurde in A umgeschüttet, das Gefäss F bei E abgeschmolzen, die Ampulle B zertrümmert, die Lösung in A umgegossen und einige Zeit mit der Kohle geschüttelt. Danach wurde das Rohr A in C abgeschmolzen, das Gefäss F mittels des Ansatzes D mit einer Hochvakuumleitung, die eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle enthielt, verbunden, das Kügelchen G zerschlagen und die Gasmenge in F bestimmt.

III. Adsorptionserscheinungen an entgaster Kohle.

Die Resultate der Versuche über die Adsorption von Salzsäure an entgaster Kohle sind in Tabelle 1 zusammengestellt (Fig. 3, Kurve I). Die meisten Versuche wurden bei derselben Anfangskonzentration

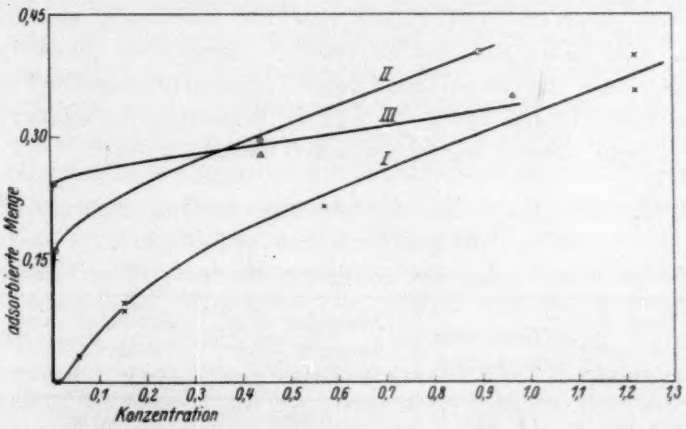


Fig. 3. Adsorptionsisotherme von HCl; I entgaste Kohle, II dieselbe nach Luftzutritt, III Kohle, welche nicht entgast wurde.

zweimal wiederholt. Der Grad der Übereinstimmung ist aus der Tabelle ersichtlich. Die bei höheren Konzentrationen beobachteten Unterschiede sind dadurch bedingt, dass die Entgasungstemperatur und -dauer bei den verschiedenen Versuchen nicht ganz identisch waren,

was auf die Adsorptionsfähigkeit der Kohle einen gewissen Einfluss ausübt. Die Menge der Kohle betrug in jedem Versuche 1 g.

Tabelle 1. Adsorption von Salzsäure an entgaster Kohle.

Kubikzentimeter Lösung	Endkonzentration der Lösung	Adsorbierte Menge in Millimolen pro Gramm Kohle
15·0	0·00540	0·001
15·0	0·00985	0·000
15·0	0·0105	0·000
6·0	0·0567	0·030
6·0	0·0575	0·033
4·0	0·1525	0·097
4·0	0·1548	0·087
4·5	0·5695	0·217
4·5	1·222	0·357
5·0	1·222	0·400

Wie ersichtlich, ist die Adsorption bei niedrigen Säurekonzentrationen ($< 0{\cdot}02$ norm.) gleich Null, um dann mit der Konzentration schnell anzuwachsen. Die Versuche mit 0·01 norm. und verdünnterer Säure wurden mehrmals wiederholt, so dass wir das Ausbleiben der Säureadsorption in diesem Gebiete trotz der gegenteiligen Behauptung von Schilow und Tschmutow für vollständig sichergestellt halten. Um dieses Resultat zu erhalten, muss aber die Entgasung genügend lange und bei genügend hoher Temperatur ausgeführt werden, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Auf die Bedeutung der letzten Spalte dieser Tabelle werden wir weiter unten zurückkommen.

Tabelle 2. Einfluss der Entgasungsbedingungen auf das Adsorptionsverhalten von Kohle.
Anfangskonzentration der Säure 0·0113 norm.; 30 cm³ Lösung.

Dauer der Entgasung in Stunden	Temperatur in Graden	Adsorbiert durch entgaste Kohle (Millimole pro Gramm)	Adsorbiert durch entgaste Kohle nach Luftzutritt
12	850	0·009	0·169
12	950	0·005	0·149
24	850	0·005	0·136
24	1000	0·0006	0·107

Der Gang der Kurve, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Säurekonzentration darstellt, ist von der Adsorptionsisotherme, die in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet wird, vollständig verschieden (vgl. z. B. Fig. 3, Kurven II und III). Um ganz

sicher zu sein, dass die beobachtete Säureadsorption nicht von zurückbleibenden Sauerstoffspuren abhängt, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Eine Portion Kohle wurde während 12 Stunden in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff auf 950° erhitzt und der Wasserstoff dann während 4 Stunden bis zu einem Druck von 10^{-6} mm abgepumpt. Diese Kohle adsorbierte bei einer 0·574 gleichen Endkonzentration 0·198 Millimole *HCl*, während ein Kontrollversuch, bei dem die Entgasung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde, die Behandlung mit Wasserstoff aber ausblieb, eine 0·225 Millimolen gleiche Adsorption ergab (Endkonzentration 0·567 norm.), also nahezu dieselbe Grösse. Die beobachtete Säureadsorption kann also nicht durch eine zurückbleibende Sauerstoffbeladung der Kohle erklärt werden. Dieser Schluss wird noch durch die weiter unten beschriebenen Versuche mit wasserstoffgesättigter platinierter Kohle bestätigt.

Wir prüften noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, die uns zunächst recht wahrscheinlich erschien. Es folgt aus den Versuchen von Bruns und Frumkin[1]), dass bei Zugabe von konzentrierterer Säure zu wasserstoffgesättigter platinierter Kohle eine H_2-Entwicklung eintritt, und zwar ist die entwickelte Menge Wasserstoff bei höheren (10 norm.) Endkonzentrationen der Säure so gross, dass dieser Wasserstoff nicht auf Kosten der in der Doppelschicht vor der Säurezugabe schon vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen entstehen kann; Bruns und Frumkin nahmen deshalb an, dass bei höheren Konzentrationen die Kohle von der Säure umgeladen wird, wobei die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure positive Ladungen der Kohlenoberfläche abgeben und in gasförmigen Wasserstoff übergehen. Der Nullpunkt der Ladung würde zwischen 4·0 und 10·0 norm. Säurekonzentration liegen. Bei niedrigeren Wasserstoffdrucken würde diese Konzentration entsprechend niedriger liegen, die Umladung und die damit verbundene Säureadsorption sollten also bei verminderten Drucken noch erleichtert werden. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, wurden Versuche mit der auf Fig. 2 abgebildeten Anordnung ausgeführt. Es ergab sich aber, dass bei Berührung von entgaster Kohle (es kam in diesen Versuchen sowohl platinierte wie nichtplatinierte Kohle zur Verwendung; auf 6 cm^3 der Lösung nahmen wir 3 g Kohle) selbst bei einer etwa 7 norm. Säurekonzentration eine H_2-Entwicklung sich weder spektroskopisch noch manometrisch nachweisen liess. Die bei dieser Konzentration pro Gramm Kohle adsorbierte Säuremenge ist aber mehreren Kubikzentimetern H_2

[1]) Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) 147, 136, 140. 1930.

bei Atmosphärendruck äquivalent, so dass eine Abgabe der positiven Ladungen der $H^{\cdot}$-Ionen an die Kohlenoberfläche bei der Säureadsorption durch entgaste Kohle nur in einem ganz untergeordnetem Masse eintreten kann[1]).

Es folgt also aus diesen Versuchen, dass bei der Adsorption von Säuren die $H^{\cdot}$-Ionen ihre Ladungen beibehalten; mit anderen Worten: die Säure wird als solche, etwa wie an der Trennungsfläche Gas/Lösung, adsorbiert. Eine Adsorption dieser Art wird gewöhnlich als molekulare bezeichnet, obgleich wir nicht mit Sicherheit wissen, ob in der Oberflächenschicht undissoziierte Säuremoleküle oder Ionenpaare vorhanden sind. Es ist aber naheliegend anzunehmen, dass die Bindung zwischen dem $H^{\cdot}$- und dem Cl'-Ion in der Oberflächenschicht fester als in der Lösung ist. Diese Annahme erklärt ohne weiteres den starken Abfall der Adsorption bei Verdünnung der Lösung und steht auch mit der Tatsache in Übereinstimmung, dass kapillarinaktive Neutralsalze, wie etwa KCl, selbst bei höheren Konzentrationen im Gegensatz zu Salzsäure negativ adsorbiert werden, wie aus nachfolgenden Daten ersichtlich ist.

Tabelle 3. Adsorption von KCl an entgaster Kohle. 6 cm^3 der Lösung pro Gramm Kohle.

Anfangskonzentration der Lösung (Mole pro Liter)	Endkonzentration der Lösung	Adsorption von KCl in Millimolen pro Gramm Kohle
1·203	1·243	−0·24

Die Beziehungen zwischen den Adsorbierbarkeiten von Salzsäure und Kaliumchlorid an der Oberfläche von entgaster Kohle sind dieselben wie im Falle der Trennungsfläche Gas/Lösung. Hier wie dort wird die Säure positiv, das Salz dagegen negativ adsorbiert.

[1]) Eine quantitative Abschätzung ist allerdings unmöglich, solange die Adsorbierbarkeit des Wasserstoffs durch Kohle unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht bekannt ist. Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Deutung der bei Zugabe von konzentrierteren Säuren zu wasserstoffgesättigter Kohle beobachteten starken H_2-Entwicklung, die von Bruns und Frumkin (loc. cit.) gegeben wurde, wahrscheinlich unrichtig ist. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bestünde darin, dass bei diesen Konzentrationen eine sehr beträchtliche molekulare Adsorption der Säure an der Kohlenoberfläche auftritt, welche einen Teil des molekular adsorbierten Wasserstoffs von der Oberfläche verdrängt, wodurch die H_2-Entwicklung vergrössert wird. Die übrigen Schlüsse der zitierten Abhandlung von Bruns und Frumkin bleiben dadurch unberührt.

IV. Adsorptionsversuche in Gegenwart von Sauerstoff.

Wir untersuchten zuerst den Einfluss einer Zugabe kleiner Sauerstoffmengen auf die nachfolgende Säureadsorption. Die Anfangskonzentration der Säure in diesen Versuchen wurde zunächst so gewählt, dass die Adsorption in Abwesenheit von Sauerstoff unmessbar klein war. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt (die wesentlichsten Daten sind schon früher am angeführten Orte veröffentlicht worden)[1]). Die Enddrucke wurden nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden nach Einführung des Sauerstoffs bestimmt, sie dürfen aber kaum als wirkliche Gleichgewichtsdrucke betrachtet werden, da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Kohle und Sauerstoff in unserem System sehr langsam erfolgte; die wirklichen Gleichgewichtsdrucke würden noch etwas niedriger ausfallen. Die Zahlen der zweiten Spalte geben die Gesamtmenge Sauerstoff an, welche der Kohle während des Vorganges der Säureadsorption zur Verfügung stand, d. h. Menge des adsorbierten Sauerstoffs + Menge des Sauerstoffs, welcher sich über der Kohle im abgeschmolzenen Teile des Adsorptionsgefässes befand; die eingeklammerten Zahlen geben dagegen nur die adsorbierten Sauerstoffmengen an.

Tabelle 4. Säureadsorption in Gegenwart von Sauerstoff.

Enddruck des Sauerstoffs in Millimeter	Milliäquivalente Sauerstoff pro Gramm Kohle	Millimole *HCl* adsorbiert pro Gramm Kohle
Anfangskonzentration der Salzsäure 0·0211 norm.; 15 cm³ Lösung pro Gramm Kohle.		
$1 \cdot 10^{-4}$	0·0121 (0·0121)	0·012
$5 \cdot 10^{-4}$	0·0330 (0·0330)	0·035
$5{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$	0·0525 (0·049)	0·051
$1{\cdot}7 \cdot 10^{-1}$	0·044 (0·0425)	0·043
3·06	0·147	0·075
Anfangskonzentration der Säure 0·617 norm.; $4^1/_2$ cm³ Lösung pro Gramm Kohle.		
0	0	0·225
$1 \cdot 10^{-3}$	0·038	0·292
1·06	0·133	0·320

Es wird also der Gesamtvorrat an Sauerstoff, solange letzterer klein ist (in diesem Intervall ist er mit der adsorbierten Sauerstoffmenge praktisch identisch), in der sauren Lösung stöchiometrisch nach Gleichung

$$C_xO + 2H^{\cdot} + 2Cl' \rightarrow C_x + 2\Theta + 2Cl' + H_2O \qquad (1)$$

[1]) Koll. Z. 51, 125. 1930.

umgesetzt. Bei höheren Sauerstoffdrucken findet man aber, dass nur ein Teil des eingeführten Sauerstoffs ausgenützt wird. Diese Ergebnisse widersprechen den Angaben von SCHILOW und TSCHMUTOW, wonach der Sauerstoff auf die Säureadsorption nur dann einen Einfluss ausübt, wenn der Enddruck des Sauerstoffs etwa 1 mm erreicht (siehe Einleitung). Letztere Versuche sind allerdings bei viel höheren Säurekonzentrationen ausgeführt worden, bei denen auch ohne Sauerstoffzugabe eine merkliche Säureadsorption auftritt. Wir haben auch einige Versuche mit etwa 0·5 norm. Säurelösungen angestellt (Tabelle 4, zweite Hälfte), fanden aber auch in diesem Falle eine Vergrösserung der Säureadsorption selbst bei Zugabe der kleinsten O_2-Mengen. Da aber die Grösse der in Abwesenheit von Sauerstoff beobachteten Säureadsorption in verschiedenen Versuchen nicht ganz identisch ausfällt wegen der Abhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit der Kohle von den Erhitzungsbedingungen, die nicht ganz konstant waren, so schienen uns diese Versuche (1) weniger geeignet, für die Prüfung der Gleichung als die bei kleineren Säurekonzentrationen angestellten. Worin der Grund für die fast sprunghafte Änderung der Säureadsorption bei einem bestimmten Sauerstoffdrucke, welche SCHILOW und TSCHMUTOW beobachtet haben, liegt, können wir auf Grund unserer Beobachtungen also nicht angeben; leider sind in der zitierten Arbeit die Bedingungen, unter denen die Messung des O_2-Druckes erfolgte, nicht genau angeführt[1]).

Wir haben noch nachgeprüft, ob bei der Säureadsorption nach Sauerstoffzugabe neben dem durch Gleichung (1) definierten Vorgange eine etwaige Bildung von Kohlensäure auftritt. Diese Versuche ergaben aber ein durchaus negatives Resultat; Kohlensäure liess sich nach Ausführung des Adsorptionsversuches weder in der Lösung noch im Gasraum nachweisen. Die Bindung von HCl auf Kosten des adsorbierten Sauerstoffs verläuft also in diesem Falle vollständig unabhängig von einer etwaigen Autoxydation der Kohle.

V. Die Änderung der Adsorptionseigenschaften der Kohle während des Erhitzens im Vakuum.

Bringt man Kohle, welche im Vakuum längere Zeit erhitzt wurde, mit atmosphärischer Luft in Berührung, so wird die ursprüngliche

[1]) Dagegen scheint uns die von SCHILOW und TSCHMUTOW festgestellte Tatsache, dass die Säureadsorption bei genügend hohen O_2-Drucken von der Grösse des Druckes unabhängig wird, leicht zu deuten, da bei höheren O_2-Drucken das Sauerstoffpotential der Kohle einen praktisch konstanten Endwert erreichen muss.

Fähigkeit der Kohle, Säuren aus verdünnten Lösungen zu adsorbieren, wieder hergestellt, aber nicht quantitativ. Dieses ist aus der letzten Spalte der Tabelle 2 ersichtlich; je länger und je stärker die Kohle entgast wurde, desto kleiner ist die nach Luftzutritt adsorbierte Säuremenge (vor der Entgasung nahm diese Kohle bei derselben Anfangskonzentration 0·244 Millimole *HCl* auf). Dabei handelt es sich nicht etwa einfach um eine Verminderung der Grösse der Kohlenoberfläche, wie es aus einem Kontrollversuche, welcher mit Valeriansäure aufgestellt wurde, folgt: $^1/_4$ g Kohle adsorbierte aus 25 cm³ einer 0·0554 norm. $C_5H_{10}O_2$-Lösung 0·427 Millimole, nach der Entgasung dagegen 0·0505 Millimole. Die Adsorptionsfähigkeit Valeriansäure gegenüber ist also eher etwas grösser geworden. Wir müssen also annehmen, dass während der Entgasung eine qualitative Änderung der Eigenschaften der Kohlenoberfläche, wahrscheinlich wegen Zerstörung von aktiven Zentren, eintritt, wobei ihre Fähigkeit, ein Sauerstoffpotential anzunehmen, stark zurückgeht. Diese Schlüsse werden noch mehr durch einen Vergleich der Adsorptionsisothermen von Salzsäure, welche in einer O_2-Atmosphäre vor und nach dem Erhitzen im Vakuum beobachtet wurden, bestätigt.

Tabelle 5. Änderung der Adsorptionseigenschaften von Kohle beim Erhitzen im Vakuum.

Adsorbiert bei Luftzutritt nach 48-stündigem Erhitzen auf 950° im Vakuum		Adsorbiert bei Luftzutritt vor der Entgasung	
Endkonzentration der Lösung	Millimole *HCl* pro Gramm Kohle	Endkonzentration der Lösung	Millimole *HCl* pro Gramm Kohle
0·0085	0·161	0·006	0·244
0·439	0·297	0·442	0·278
0·895	0·404	0·964	0·352

Diese Resultate sind noch auf Fig. 3 (Kurven II und III) wiedergegeben. Wie aus Tabelle 5 und Fig. 3 ersichtlich ist, beeinträchtigt in der Tat die Entgasung die Fähigkeit der Kohle, Salzsäure bei geringen Konzentrationen zu adsorbieren; bei höheren Konzentrationen beobachtet man dagegen nach der Entgasung sogar ein Anwachsen der adsorbierten Säuremenge. Die in Gegenwart von O_2 beobachtete Adsorptionsisotherme nähert sich also nach der Entgasung einigermassen der an entgaster Kohle bei Ausschluss von O_2 beobachteten; mit anderen Worten, in dem Masse, wie die Fähigkeit der Kohle, das O_2-Potential anzunehmen, zurücktritt, tritt die molekulare Adsorption

der Säure mehr hervor. Ob dieses dadurch zustande kommt, dass die Anwesenheit eines starken elektrischen Feldes an der Kohlenoberfläche die Adsorption von Neutralmolekülen behindert[1]), oder dass die Zerstörung der aktiven Zentren der Kohlenoberfläche einen mehr hydrophoben Charakter erteilt, wodurch die Adsorption von *HCl*-Molekülen begünstigt wird, lässt sich mit Hilfe des vorhandenen Versuchsmaterials nicht entscheiden, soll aber noch weiter untersucht werden. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass bei höheren Säurekonzentrationen die Kurven I und III sich schneiden: Trotzdem also die molekulare Adsorption der Salzsäure sehr viel lockerer ist als die in Gegenwart von Sauerstoff beobachtete, ist die dem ersten Vorgang entsprechende Kapazität bei höherern Konzentrationen die grössere. Dieses lässt sich wohl am einfachsten dadurch erklären, dass die abstossenden Kräfte in der Doppelschicht, welche die Adsorption grösserer Mengen von *HCl* in Form von *Cl'*-Ionen unmöglich machen, durch die Molekülbildung stark abgeschwächt werden[2]).

Es wäre wohl möglich, dass bei noch höheren Konzentrationen sich auch die Kurven I und II kreuzen; die Säureadsorption würde also in den konzentriertesten Lösungen nach Zutritt von O_2 zur entgasten Kohle verkleinert werden.

VI. Die Säureadsorption durch platinierte wasserstoffgesättigte Kohle.

Aus den Versuchen von Bruns und Frumkin[3]) folgt, dass wasserstoffgesättigte platinierte Kohle keine Säure adsorbiert, wenn der *Pt*-Gehalt 0·04% übersteigt. Diese Versuche wurden aber nur mit niedrigen Säurekonzentrationen ausgeführt. Wir haben jetzt auch Messungen bei höheren Säurekonzentrationen angestellt[4]) und die Versuche bei niedrigen Konzentrationen mit grösseren Mengen Kohle wiederholt, wodurch ihre Genauigkeit vergrössert wurde. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die adsorbierten Mengen wurden nach der Formel $a = m\ (c_1 - c_2)$ berechnet, wo m die ursprüngliche Menge der Flüssigkeit in Gramm pro Gramm Kohle, c_1 und c_2 die Anfangs- bzw. Endkonzentrationen in Grammäquivalenten pro Kilogramm Lösung bedeuten.

[1]) Vgl. Frumkin, Z. Physik **35**, 792. 1926. [2]) Nach den Daten von Kälberer, Mark und Schuster (Z. Elektrochem. **35**, 600. 1929) scheint übrigens der Satz, wonach einer grösseren Adsorptionsarbeit eine kleinere Adsorptionskapazität zukommt, eine viel allgemeinere Bedeutung zu haben. [3]) Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 151. 1929. [4]) Die Methodik war mit der in der Z. physikal. Ch. (A) **147**, 132. 1930 beschriebenen identisch.

Tabelle 6. Säureadsorption an wasserstoffgesättigter Kohle. Platingehalt 0·2%. 1 g Kohle auf etwa 4 g Lösung.

Endkonzentration der Lösung (Grammäquivalente pro Kilogramm Lösung)	Milliäquivalente Säure adsorbiert pro Gramm Kohle
H_2SO_4	
0·0099	− 0·0025
0·0188	− 0·0056
0·1219	− 0·020
0·2425	− 0·030
0·3043	− 0·035
0·5961	− 0·014
0·8702	+ 0·049
1·223	0·095
HCl	
0·0093	− 0·0013
0·0189	− 0·0052
0·0912	− 0·0132
0·1851	− 0·0035
0·6285	+ 0·0460
1·123	0·1022
HBr	
0·0137	− 0·0008
0·1152	+ 0·023
0·2590	0·059
0·5980	0·155
1·004	0·332

Tabelle 7. Säureadsorption an platinierter Kohle in Gegenwart von Luft.

Endkonzentration der Lösung (Grammäquivalente pro Kilogramm Lösung)	Milliäquivalente Säure adsorbiert pro Gramm Kohle
H_2SO_4	
0·0019	0·455
0·1723	0·339
1·026	1·097
HCl	
0·0027	0·372
0·1648	0·507
0·7278	0·714
HBr	
0·0022	0·492
0·1476	0·640
0·8826	0·855

Zum Vergleich wurden noch einige Messungen mit derselben Kohle bei Luftzutritt ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 7 (S. 435) zusammengestellt sind.

Die Kurven der Fig. 4 geben die Resultate dieser Versuche graphisch wieder. Die Kurve für H_2SO_4 in H_2 ist auf Fig. 5 noch in einem grösseren Massstabe wiedergegeben. Wie ersichtlich, haben die Adsorptionsisothermen für H_2-gesättigte Kohle eine eigentümliche Form: In verdünnten Lösungen beobachtet man eine recht beträchtliche, negative Adsorption, bei höheren Konzentrationen aber wird die Adsorption positiv. Der Gang der Adsorptionsisotherme ist dem mit entgaster Kohle beobachteten einigermassen ähnlich, aber die Grösse der positiven Adsorption ist viel kleiner. Letzterer Umstand ist durch die mit der H_2-Beladung im Zusammenhange stehenden negativen Ladung der Kohlenoberfläche ohne weiteres zu erklären, da die Säuremoleküle sich bei der Adsorption mit ihren negativen Enden gegen die Kohlenoberfläche richten müssen, die Adsorptionsarbeit also durch eine negative Ladung der Oberfläche verkleinert wird. Über den Sinn der Orientierung der Säuremoleküle sind wir durch die Beobachtungen über das Verhalten der Säuren an der freien Oberfläche ihrer wässerigen Lösungen unterrichtet[1]).

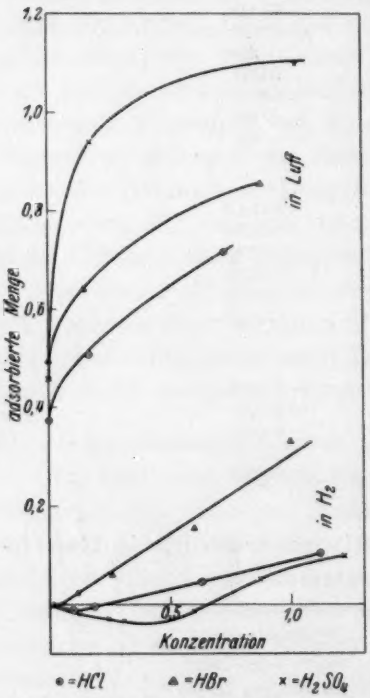


Fig. 4. Adsorption von Säuren an H_2- bzw. O_2-beladener Kohle.

Es ist zu beachten, dass bei steigender Säurekonzentration das negative Potential der H_2-gesättigten Kohle abnimmt, wodurch die Adsorption der Säuremoleküle begünstigt wird. Dieser Umstand bedingt wenigstens zum Teil das rasche Anwachsen der Säureadsorption mit der Konzentration. In verdünnten Lösungen ist von einer Molekularadsorption der Säure nichts zu bemerken; die Anionen werden

[1]) Frumkin, Z. physikal. Ch. 111, 190. 1924.

von der negativ geladenen Oberfläche abgestossen, was eine negative Adsorption der Säure zur Folge hat, genau wie im Falle einer sauerstoffbeladenen Kohle in einer alkalischen Lösung.

Wir haben noch einige Kontrollversuche mit stärker platinierter Kohle (2%) angestellt, um zu prüfen, ob die Kohle bei der schwächeren Platinierung das H_2-Potential schon vollständig annahm. Es zeigte sich dabei, dass die aus einer norm. HCl-Lösung adsorbierte Säuremenge von dem Pt-Gehalte unabhängig war; der Pt-Gehalt war also in unseren Versuchen hoch genug, um eine vollständige Reduktion der ursprünglichen O_2-Beladung zu sichern.

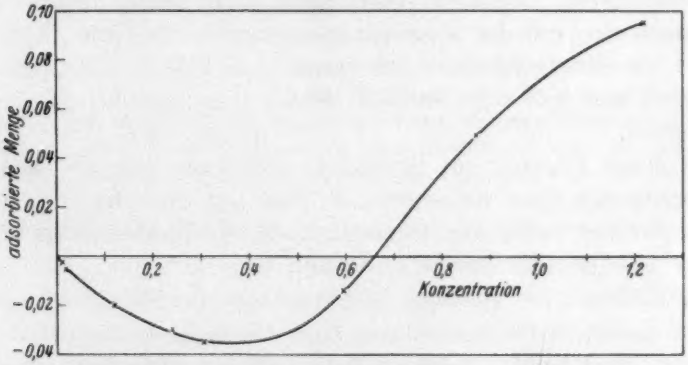


Fig. 5. Adsorption von H_2SO_4 an H_2-gesättigter platinierter Kohle.

Wie ersichtlich, steigt die Adsorbierbarkeit an H_2-gesättigter Kohle in der Reihenfolge $H_2SO_4 < HCl < HBr$; die individuellen Unterschiede sind in diesem Falle stärker ausgesprochen als bei der Adsorption an O_2-beladener Kohle (vgl. Fig. 4). Die bedeutend höhere (im Vergleich mit HCl und HBr) H_2SO_4-Adsorption, welche im letzten Falle in konzentrierteren Lösungen beobachtet wird, ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die adsorbierten Mengen in Äquivalenten berechnet wurden, wobei Schwefelsäure als zweibasisch galt, während in Wirklichkeit letztere bei höheren Konzentrationen sich wie eine einbasische Säure verhält. Die wirkliche Reihenfolge der Adsorbierbarkeit dürfte also in Gegenwart von Sauerstoff mit der an H_2-gesättigter Kohle beobachteten identisch sein. Es ist dieses dieselbe Reihenfolge, die von KOLTHOFF[1]) festgestellt wurde, welcher sehr ausgesprochene Unterschiede der Adsorbierbarkeit verschiedener Säuren

[1]) KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. **46**, 549. 1927.

bei Luftzutritt fand. Die Kohle von KOLTHOFF musste nach ihrer Herstellungsmethode wahrscheinlich eine gewisse Menge von sauren Produkten enthalten; Kohlen dieser Art, wie es in einer späteren Arbeit gezeigt wird, nähern sich in ihrem Adsorptionsverhalten Säuren gegenüber tatsächlich der H_2-gesättigten Kohle.

Zusammenfassung.

1. Nach genügend langem Erhitzen im Hochvakuum auf 1000° erhält man eine Kohle, welche bei kleinen Konzentrationen ($< 0{\cdot}02$ norm.) Salzsäure in Abwesenheit von Sauerstoff nicht adsorbiert. In konzentrierteren Lösungen beobachtet man unter denselben Bedingungen eine mit der Konzentration stark ansteigende Adsorption, welche als eine molekulare Adsorption von HCl gedeutet wird. In Lösungen von KCl zeigt entgaste Kohle eine beträchtliche negative Adsorption.

2. Nach Zugabe von Sauerstoff adsorbiert entgaste Kohle in Berührung mit einer verdünnten HCl-Lösung eine Menge Salzsäure, welche der zur Verfügung stehenden O_2-Menge äquivalent ist, solange letztere eine gewisse Grenze nicht übersteigt.

3. Erhitzen im Vakuum beeinträchtigt die Fähigkeit der aktivierten Kohle, in Gegenwart von Luft das Sauerstoffpotential anzunehmen. Eine Kohle, welche auf diese Weise behandelt wurde, adsorbiert nach Luftzutritt weniger Säure aus verdünnten Lösungen als vor der Entgasung; dagegen tritt die in konzentrierteren Lösungen beobachtete molekulare Adsorption jetzt stärker hervor, so dass die in Gegenwart von Luft aufgenommenen Adsorptionsisothermen der entgasten und der nichtentgasten Kohle sich schneiden.

4. Wasserstoffgesättigte platinierte Kohle zeigt in verdünnten Lösungen von H_2SO_4, HCl und HBr eine negative Adsorption, deren absolute Grösse in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Bei höheren Konzentrationen geht diese in eine positive Adsorption über, welche, ähnlich wie die an entgaster Kohle beobachtete, als eine molekulare Adsorption gedeutet wird.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie, Laboratorium f. physikal. Chemie.
Juli 1930.

Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern. System $B_2O_3 + Na_2O$.

Von

S. A. Schtschukarew und R. L. Müller.

(Aus dem Laboratorium der physikalischen Chemie des Staatlichen Physikalisch-technischen Instituts in Leningrad.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 30.)

Es wird eine Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern beschrieben. Bei Untersuchung von Borgläsern mit Natriumoxydgehalt von $< 0{\cdot}01$ % bis 32 % wurde eine Grenze mit einem scharfen Ansteigen der Äquivalentleitfähigkeit von 10^{-10} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ bis 10^{-4} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei 250° C festgestellt. Es wird eine Diskussion dieser Resultate gegeben.

Obgleich das Problem der Ionenleitfähigkeit der Gläser ein bedeutendes praktisches und theoretisches Interesse hat, ist dasselbe doch bis jetzt noch wenig und nicht genügend eingehend bearbeitet.

Wenn wir das Glas als eine unterkühlte flüssige Lösung mit einer geringen dielektrischen Konstante, grosser Zähigkeit und geringem Diffusionskoeffizient betrachten, so kann vorausgesagt werden, dass für das Glas eine nahe Analogie mit wässerigen Lösungen nicht zu erwarten ist.

Wie das Studium der nichtwässerigen Lösungen unseren Gesichtskreis erweiterte und dazu Veranlassung gab, die klassische Elektrochemie der wässerigen Lösungen nur als einen Einzelteil einer Gesamttheorie zu betrachten, ebenso kann auch die Untersuchung der Gläser neue Gesichtspunkte ergeben, die für ein tieferes Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein dürfte.

Ausserdem stellen Gläser ihrer Natur nach ein Objekt dar, welches einige gemeinsame Eigenschaften (ähnliche Zusammensetzung, grosse Zähigkeit, Ionenbewegung nur eines Zeichens, ähnliche Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit) mit Kristallsalzen besitzt, und von diesem Gesichtspunkt aus dürfte das Studium derselben auch eine Rolle zur Aufklärung der Natur der Ionenleitfähigkeit der Kristalle spielen. Hierbei sei bemerkt, dass bei der Leitfähigkeitsuntersuchung der Gläser uns eine weite Möglichkeit geboten ist

in die Zusammensetzung letzterer Veränderungen einzuführen; so z. B. kann die Konzentration der beweglichen Ionen allmählich bis zu sehr geringen Werten herabgesetzt werden.

KEPPELER[1]) bemerkt, dass trotz der zahlreichen experimentellen Arbeiten über die Leitfähigkeit der Gläser das Problem bisher nicht gelöst ist, hauptsächlich dank der allzu komplizierten Zusammensetzung der technischen Gläser, an denen die Untersuchungen angestellt waren.

In der Tat ist die Zusammensetzung des gewöhnlichen Glases zu kompliziert, um die Möglichkeit zu haben über den Einfluss dieser oder jener Komponente auf die Leitfähigkeit zu urteilen. Als bedeutender Schritt in dieser Richtung erscheint die Arbeit AMBRONNS[2]), der ein einfacheres System $Na_2O-CaO-SiO_2$ untersuchte.

Doch fehlen in dieser Untersuchung ebenso wie auch in den Arbeiten von GEHLHOFF und THOMAS[3]) und RAAS[4]) die Ergebnisse für Gläser mit geringem Natriumgehalt.

Von den glasbildenden Oxyden gibt P_2O_5 ein durch die Feuchtigkeit der Luft schnell zerstörbares und somit zum Experimentieren ungeeignetes Glas. Infolge ihrer schweren Schmelzbarkeit ist es schwierig unter gewöhnlichen Laboratoriumsverhältnissen SiO_2-Gläser mit geringen Alkalienbeimischungen zu gewinnen. Deshalb blieben wir bei den leicht schmelzbaren Borgläsern. GUERTLER[5]) zählt die Borsäureverbindungen des Natriums zu der Gruppe, die im geschmolzenen Zustand Mischungen in beliebigen Verhältnissen bildet.

I. Herstellung der Gläser.

Zur Herstellung der Gläser wurde Acidum boricum fusum pro analysi (Merck) mit Garantieschein verwendet. Als übrige Ausgangsmaterialien wurden $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pro analysi (Kahlbaum) mit Garantieschein und Na_2CO_3 (Kahlbaum) pro analysi genommen. Das Schmelzen wurde in einem Platintiegel ausgeführt.

Zur Prüfung auf chemische Gleichartigkeit wurde die erste und die letzte aus dem Tiegel ausgegossene Portion des Glases der Analyse unterzogen.

---

[1]) KEPPELER in DRALLE, Die Glasfabrikation, S. 147. Berlin 1926. [2]) AMBRONN, Physikal. Z. **14**, 112. 1913. Ann. Physik **58**, 139. 1919. [3]) GEHLHOFF und THOMAS, Z. techn. Physik **6**, 544. 1925. [4]) RAAS, Wien. Anz. S. 208. Physikal. Ber. **1929**, 236. [5]) GUERTLER, Z. anorg. Ch. **40**, 225. 1904.

In den Proben, die nahezu aus reinem B_2O_3 bestanden, war die Zähigkeit der Masse eine sehr grosse und die Schmelzung gab, laut den Analysen, keine chemisch gleichartige Schmelze. Infolgedessen musste aus dem Gemenge B_2O_3 und $Na_2B_4O_7$ zuerst einwässerige Lösung bereitet werden, dieselbe wurde dann eingedampft und erst dann der trockene Rückstand einer Schmelzung unterworfen.

Bei einem Gehalt von etwa 10% Na_2O erhielt man die Gläser durch unmittelbares Zusammenschmelzen. Nach der Schmelzung wurden dieselben auf eine Steatitplatte gegossen und im elektrischen Ofen geglüht.

Die zu messenden Glassorten wurden nun mit Terpentinöl zu kleinen planparallelen runden Platten geschliffen. Der Durchmesser war 1·75 cm, die Dicke wurde mit einem Mikrometer in fünf Punkten gemessen. Bei verschiedenen Glasproben lag die Dicke derselben in den Grenzen von 0·093 und 0·172 cm.

Da die analytische Bestimmung des B_2O_3 der Genauigkeit nach geringer als der Reinheitsgrad dieser Substanz oben erwähnter Marke ist, so wurde nur der alkalische Teil des Glases analysiert. Der Natriumgehalt wurde auf volumetrischem Wege bestimmt. Bei geringen Natriumbeimischungen wurde ein Jodeosinindicator angewendet. Das Boranhydrid wurde vorläufig als Bormethyläther[1]) durch Destillation entfernt. Das Titrieren nach Pilchs[2]) Methode [Mikrobüretten Schilowschen[3]) Systems) mit 0·01 norm. Lösungen mit Hilfe eines Jodeosinindicators ($p_H \leq 3{\cdot}6$)[4]) kann in Anwesenheit der nach Entfernung des Destillats zurückgebliebenen Borsäure hier gut zur Anwendung gelangen. Bei der Analyse musste nur auf die Abwesenheit von Alkalien im Wasser geachtet werden. Sämtliche von uns benutzten Gefässe bestanden aus Pyrexglas. Natriumreiche Gläser wurden durch einfaches Titrieren mit Methylorange bestimmt.

Ein Versuch, genau die Alkalizusätze im Ausgangsmaterial B_2O_3 zu bestimmen, führte dahin, dass die Anwesenheit derselben festgestellt und die Möglichkeit geboten war, den Höchstgehalt derselben als $< 0{\cdot}01\%$ zu fixieren. Es sei bemerkt, dass die Leitfähigkeit für

---

[1]) Guertler, Z. anorg. Ch. **40**, 335. 1904. Da fernerhin das Titrieren geringer Alkalienzusätze in Aussicht steht, setzen wir keine Säuren hinzu. [2]) Pilch in Abderhalden, Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. 1, Teil 3. Berlin 1921. Mylius und Förster, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1482. 1891. [3]) E. Schilow, Z. anal. Ch. **70**, 23. 1927. [4]) W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions. Baltimore 1922.

B_2O_3, das wir durch unmittelbares Schleifen eines einer Merckschen Glaspackung entnommenen Stückes (Glasprobe I) erhielten, ebenso wie auch ein solches nach der Schmelzung auf Steatit gegossenes (Glasprobe II und III) einer Messung unterzogen wurde. Die Messungen ergaben eine gemeinsame Gerade, was auf eine gute Übereinstimmung hinweist. Zum Schluss führen wir die Resultate der Synthesen und Analysen an (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Glasproben Nr.	Na_2O Gewichtsprozente			Abweichung in Prozenten
	nach Berechnung	Analyse	angenommen	
1	—	< 0·01	< 0·01	—
2	0·036	0·044 0·050	0·043	5
3	0·76	0·712	0·73	5
4	2·70	2·78	2·74	2
5	5·05	5·23 5·31	5·2	2
6	6·06	5·72 5·89	5·9	2
7	7·19	7·34	7·27	1
8	12·1	12·60 12·59	12·60	—
9	16·7	16·44 17·55	16·9	3
10	24·94	25·01 25·06	25·00	0·2
10a	25·31	25·23 25·31	25·27	0·2
11	30·80	—	30·80	—
12	33·83	32·46 32·33	32·40	0·2

II. Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Da bezweckt war, natriumarme Gläser zu untersuchen, so bedienten wir uns der elektrometrischen Messungsmethode.

Bei Beobachtung des durch das Glas fliessenden elektrischen Stromes stellten Buff[1]) und Beetz[2]) fest, dass derselbe mit der Zeit eine Abnahme erleidet, indem die innere entgegengesetzte EMK zugleich wesentlich zunimmt.

Bei Untersuchung der Silicat-Natrongläser stellte Warburg[3]) fest, dass bei Anwendung eines Natriumamalgams eine Abnahme des Stromes und eine entgegengesetzte EMK nicht beobachtet wurde.

[1]) Buff, Lieb. Ann. **14**, 256. 1854. [2]) Beetz, Pogg. Ann. **92**, 462. 1854.
[3]) Warburg, Wied. Ann. **21**, 622. 1884.

In diesem Falle fand eine Bereicherung des Quecksilbers, das als Kathode diente, mit Natrium statt. Es erwies sich, dass die während der Elektrizitätsdurchströmung aus dem Glas in das Quecksilber der Kathode eingedrungene Natriummenge vollkommen der nach dem FARADAYschen Gesetz theoretisch berechneten Quantität entspricht. Dabei blieb das Gewicht des Glases selbst unverändert. Hiermit wurde der Ionencharakter der Leitfähigkeit bewiesen: in Bewegung befand sich nur das Natriumkation. In der Folgezeit wurde die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes von LE BLANC und KERSCHBAUM[1]) und anderen Forschern bestätigt.

Was die reinen Gläser der Bor- und Phosphorsäure des Natriums, Kaliums und Lithiums betrifft, so war durch S. A. SCHTSCHUKAREW und P. P. KOBEKO[2]) festgestellt worden, dass in denselben auch die Kationen beweglich sind, während die Anionen sich als praktisch unbeweglich erwiesen.

GÜNTHERSCHULZE[3]) stellte fest, dass bei einer Anode aus *Hg*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Zn*, *Sn*, *Bi* und anderen letztere ebenfalls in das Glas eindrangen, wobei der Widerstand desselben erheblich stieg und ein starkes Zunehmen der inneren entgegengesetzten EMK beobachtet wurde. Dabei drang z. B. das Quecksilber als ein zweiwertiges Metall in das Glas ein, und die hier stattgefundene Gewichtsveränderung des Glases entsprach der Differenz der äquivalenten Gewichtsmengen des Quecksilbers und des Natriums, welche nach der durch das Glas gegangenen Elektrizitätsmenge nach FARADAY theoretisch berechnet werden konnte. Auf diese Weise konnten die Natriumionen, ungeachtet ihrer grossen Beweglichkeit, aus der Kathodenseite des Glases in das Kathodenquecksilber, nur insofern sie von der Anodenseite durch Quecksilberionen[4]) kompensiert wurden, wandern. Zudem konnten augenscheinlich die weniger beweglichen Quecksilberionen den leichtbeweglichen Natriumionen nicht nachkommen und im Glas entstand eine Raumladung.

---

[1]) M. LE BLANC und F. KERSCHBAUM, Z. physikal. Ch. **72**, 168. 1910. [2]) S. A. SCHTSCHUKAREW und P. P. KOBEKO, Die WARBURGsche Erscheinung in Bor- und Phosphorgläsern (Protokoll der Chem. Abt. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **32**, Nr. 7, S. 10, vom 7. Oktober 1926). [3]) GÜNTHERSCHULZE, Ann. Physik **37**, 435. 1912. WARBURG (loc. cit. **1884**, 626) nahm an, dass bei Leitung des Stromes durch Glas bei einer Anode aus reinem Quecksilber das zur Kathode übergehende Natrium durch nichts kompensiert wurde, so dass die sich an der Anode gebildete natriumarme Schicht eine Abnahme des Stromes bewirkte. [4]) Ann. Physik **37**, 442, 438.

In die sehr komplizierte Frage über die Dynamik letzterer Erscheinung nicht weiter eingehend, können wir uns, von oben Dargelegtem ausgehend, folgendes Bild machen. Der elektrische Strom durchfliesst das Glas vollkommen, insofern die wandernden Ionen an der Kathode durch an der Anode ins Glas tretende Ionen kompensiert werden.

Im Falle, dass das kompensierende Ion weniger beweglich als das bewegliche Ion im Glas ist, lässt sich in einiger Entfernung von der Anode eine Anhäufung der beweglichen Ionen, an der Anode aber eine Verarmung derselben erwarten, wodurch sich an der Anode eine weniger leitfähige Schicht bildet und im Glas Polarisation[1]) erscheint. Letztere[2]) schwächt das von aussen angelegte elektrische Feld und setzt gemeinsam mit der sich gebildeten wenig leitfähigen Schicht[3]) die Leitfähigkeit des Glases äusserlich herab. Die ganze Erscheinung zusammen genommen lässt sich durch die Formel

$$I = \frac{dQ}{dt} + \frac{V-P}{R}$$ [4])

wiedergeben, wo dQ die sich in der Zeit dt an der Kathode angehäufte Ladung, V das von aussen angelegte Potential, P die elektrische Leitkraft der Polarisation und R der wechselnde Widerstand des Glases ist.

Im Falle der Anwendung einer Anode, welche ein Ion liefert, das dem beweglichen Ion im Glas entspricht, fällt $\frac{dQ}{dt}$ und zusammen mit letzteren auch P fort, und für R wird weiter kein Grund zur Änderung vorliegen:

$$I = \frac{V}{R}.$$

---

[1]) Indem die in flüssigen Lösungen zu beobachtende galvanische Polarisation, welche eine Veränderung der Molekülkonzentration an beiden Elektroden hervorruft, von einer umgekehrten molekularen Diffusion begleitet wird (Hevesy in Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnet., Bd. 2, S. 498. 1921), ist die Polarisation im Glas, welche durch das Wachsen der Ionenkonzentration bei Ausbleiben einer sekundären Reaktion an den Elektroden hervorgerufen wird, nicht mit einer Molekulardiffusion, die im höchsten Grad durch die Zähigkeit beeinflusst ist, verknüpft. Letzterer Umstand allein kann schon die Veranlassung zum Entstehen einer hohen Polarisation geben (Güntherschulze, Ann. Physik **37**, 467. 1912. Ambronn, Physikal. Z. **14**, 114. 1913). Schliesslich könnte die Polarisation gewissermassen auf Konzentrations-(Ionen-)Spannungen zurückgeführt werden. A. F. Joffe sprach den Kristallen eine derartige Möglichkeit zu und hielt dieselbe für vollkommen zulässig (Spannungen und elektrische Eigenschaften des Quarzes, S. 68. Petrograd 1915). [2]) A. F. Joffe, loc. cit. [3]) Warburg, loc. cit. [4]) Richardson, Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 101. 1925.

Wir werden eine konstante elektrische Leitfähigkeit haben, die der Leitfähigkeit des gegebenen Ions im gegebenen Glas entspricht[1]).

Hier sei noch auf einen Umstand von grösster Wichtigkeit hingewiesen. Bei der uns gestellten Aufgabe, die Leitfähigkeit von Gläsern von verschiedener chemischer Zusammensetzung zu untersuchen, müssen wir Gläser haben, die in ihrem ganzen Umfang gleichartig sind. Wenn die wandernden Ionen mit ebensolchen Ionen von der Anodenseite her nicht kompensiert werden, so erleidet das Glas wie in seiner Zusammensetzung, so auch in seiner Gleichartigkeit Veränderungen. Bei der Wahl einer löslichen Elektrode musste damit gerechnet werden, dass B_2O_3 und natriumarme Borgläser schon bei 300° bis 320° C unter schwachen Druck gesetzt ihre Form ändern. Für niedrigere als oben erwähnte Temperaturen erwies sich das Natriumamalgam als geeignet, und kam daher zur Verwendung.

Bei Benutzung einer löslichen Elektrode lässt sich im Glas keine Abnahme des Stromes beobachten, was auf die Abwesenheit einer Polarisationsbildung hinweist. Letztere kann sich jedoch in der Zwischenzeit des Spannungsgebens und der Strommessung, d. h. sehr schnell einfinden. Deswegen wurde die Polarisationsabwesenheit einer unmittelbaren experimentellen Prüfung unterzogen. Als Grundmethode dieser Prüfung erscheint die Bestimmung der Potentialverteilung im zu untersuchenden Objekt mittels der Sondenmethode[2]) geeignet. Zu diesem Zweck wurden Gläser in Form von kleinen Zylindern hergestellt. Ungefähr in der Mitte ihrer Höhe wurde eine Sonde befestigt. Die weiter unten geschilderten Bedingungen der Leitfähigkeitsmessung berücksichtigend, wurde das mittlere Potential beim Anlegen des entsprechenden Potentials auf die Anode und bei Erdung der Kathode gemessen. Wir führen die Resultate der Messungen in Tabelle 2 an.

Infolge der geringen Leitfähigkeit des B_2O_3 (bei 200° C 10^{-17}) und der bedeutenden Kapazität der Messanordnung (etwa 50 cm) bei einem Isolationswiderstand der Anordnung von 10^{13} bis 10^{14} Ohm, waren wir genötigt, die Potentialverteilung bei hoher Temperatur zu messen.

---

[1]) Auf gleiche Weise liesse sich vielleicht die konstante Leitfähigkeit des $NaCl$ bei Anwendung einer löslichen Elektrode von Silber, das, wie bekannt, eine noch grössere Beweglichkeit als das Natrium besitzt, deuten (Goldhammer, Z. Physik 57, 173. 1929. Güntherschulze, Ann. Physik 37, 451, 452. 1912). [2]) A. Joffe, The Physics of Crystals, S. 102. New York 1928. A. F. Joffe, Spannungs- und elektrische Eigenschaften des Quarzes, S. 114. 1915.

Tabelle 2.

Nr. der Gläser	Elektrode	Na_2O in Prozenten	Temp. Grad C	V Potential	V Sonde	Zeit unterbrochener Stromleitung
1_{III}	Na_xHg	$<0{\cdot}01$	304	13·7	4·8	—
			304	13·7	2·8	nach 15 Min.
			304	13·7	3·0	„ 1 Stunde
			304	13·1	4·2	„ 30 Min.
10a	Na_xHg	25·3	188	10·0	5·5	—
			188	10·0	5·5	„ 1 Stunde
10a	Pt	25·3	238	10	4·4	
			238	10	2·4	„ 30 Sek.
			238	0	−0·2	
			238	95	3·4	„ 30 Min.
			238	41	1·2	
			238	0	−4·5	

Die Glasprobe Nr. 10a wurde nach der Untersuchung mit einem Natriumamalgam hier gleich zur Entfernung der Spuren von Natriumamalgam leicht abgeschliffen und mit einer Platinelektrode gemessen.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass für ein natriumreiches Glas bei einer Anode aus Natriumamalgam die Potentialverteilung einer praktisch linearen entspricht. Bei einer Platinanode wurde die lineare Potentialverteilung ziemlich schnell gestört. Die Leitfähigkeit hatte im ersten Falle einen konstanten Wert und ist weiter unten angeführt. Bei einer Platinanode fällt die Leitfähigkeit schnell ab (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Glas Nr. 10. Probe 1 (25·0% Na_2O)	236° C	Na_xHg	$K = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ const
Glas Nr. 10a (25·3% Na_2O)	238° C	Pt	$K = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$ fällt (10 Volt)
			$K = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ nach 60 Sek.
			$K = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ „ 120 „
			$K = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$ „ 30 Min. (280 Volt)

Auf Grund dieser Messungen dürfte behauptet werden, dass im Falle, wo die Gläser Natrium enthielten, Messungen des sogenannten primären Stromes stattfanden. Was B_2O_3 betrifft, so war es dank dem sehr grossen Widerstand nicht möglich die Potentialverteilung zu messen, es sei nur bemerkt, dass die erlangten Ergebnisse am ehesten auf eine Polarisationsabwesenheit hinweisen. (Grosse Bedeu-

tung des Potentials der Sonde und seine verhältnismässige Konstanz, Konstanz der Leitfähigkeit.)

Zur Widerstandsmessung des Glases wurde ein Apparat nach dem Vorgang von Le Blanc und Kerschbaum[1]) mit einigen von uns zur Erhöhung der Isolierung eingeführten Veränderungen konstruiert, welcher hier durch Fig. 1 veranschaulicht wird.

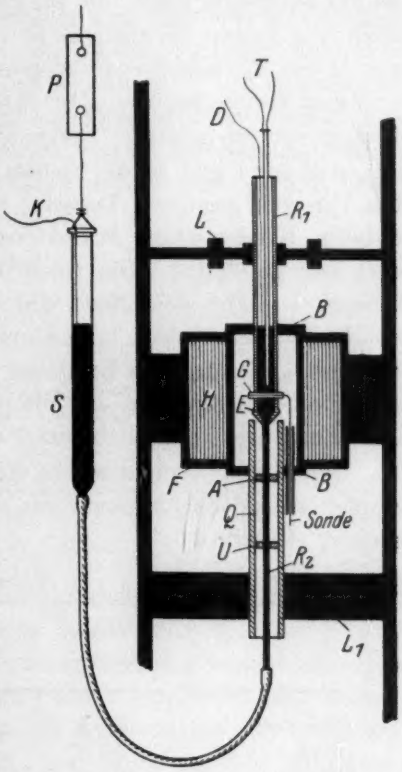


Fig. 1.

Eine auf Stativen befestigte Messingklemme L umfasst fest ein durchsichtiges Quarzrohr Q, welches zur Isolierung des Apparats dient. In dem Quarzrohr hängt eine Röhre R_2, am oberen Ende derselben ist eine kleine Schale E angeschmolzen, welche in ein abgeschnittenes Stück der Röhre, die der oberen Röhre R entspricht, übergeht. An das untere Ende der Röhre R_2 wurde ein Gummischlauch angesetzt, welcher in die mit Quecksilber gefüllte Röhre S mündet. Diese Röhre ist mit Paraffin P isoliert. In das Quecksilber wurde ein Eisendraht getaucht, welcher mit dem Elektrometer verbunden ist. Auf den flachen Schliff der unteren Röhre wurde die zu untersuchende Platte G aufgesetzt; von oben drückt sich ihr mit ihrem flachen Schliff die Röhre R_1 an. Der Querschnitt der Röhre wurde an der Stelle der Berührung mit dem zu untersuchenden Objekt mit einem Stangenzirkel gemessen. Die Abweichung des berechneten Querschnitts betrug weniger als 1%. Die Querschnitte der angewendeten Röhrenpaare änderten sich in den Grenzen 0·538 bis 0·874 cm². Durch Hebung der Röhre S wurde das Quecksilber unter dem etwa 50 mm starken Druck der Quecksilbersäule bis zu einem guten Kontakt mit dem Glas geleitet. Vor dem Aufsetzen der Glasplatte G wurde in das

[1]) Le Blanc und Kerschbaum, loc. cit.

Schälchen Natriumamalgam gebracht. In das Rohr R_1 wurde ein frisch zubereitetes Natriumamalgam eingeführt. Auf diese Weise befand sich zu beiden Seiten der Glasplatte Natriumamalgam, wodurch beim Durchfliessen des Stromes in beiden Richtungen eine Bildung der WARBURGschen Schicht ausgeschlossen wurde. Ebenso wurde auch eine EMK, die im Falle eines *Hg*—Glas—*NaHg*-Systems auftreten konnte, vermieden. In das obere Amalgam enthaltende Rohr wurde ein Eisendrähtchen *D* getaucht, welches mit der übrigen Anordnung verbunden war. In dasselbe Rohr wurde auch ein durch Quarzröhrchen isoliertes Thermoelement *T* (*Fe*-Konst.) versenkt.

Aus der Fig. 1 ist die Stellung des elektrischen Ofens *H* während des Versuchs gegeben. Derselbe war innen und aussen mit einem geerdeten Kupferpanzer *F* elektrisch isoliert. Die Zuleitungen waren ebenfalls geschützt. Die freigebliebenen Öffnungen zwischen dem inneren Zylinder des Ofens und den Röhren des Apparats wurden mit Ringen aus Asbest und Aluminium gedichtet. Die Temperaturregulierung wurde nach LE BLANC und KERSCHBAUM[1]) bewerkstelligt.

Die Schwankungen der Temperatur waren nicht höher als 0·5°. Die Ofentemperatur blieb meist stundenlang konstant.

Das Thermoelement wurde unter Beachtung aller von HENNING[2]) empfohlenen Vorsichtsmassregeln mit Kahlbaum-Metallen in Plättchen geeicht (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	Temp. Grad C	Millivolt		
		9. II. 1929	12. IV. 1929	31. X. 1929
Cadmium	320·9	17·16	17·18	17·16
Zinn	231·8	12·40	12·43	12·42
Wasserdämpfe .	100·0	5·16	5·16	—

Der Widerstand wurde mit Hilfe eines Elektrometers bestimmt. Die Schaltung (Fig. 2) bot die Möglichkeit, die Vergleichsmethode (BRONSON), die Ladungsmethode und die Entladungsmethode anzuwenden. In Abhängigkeit von der Lage der Spinne *S* wurde das Potential entweder auf den Kontakt *b* oder auf den Kontakt *c* des

[1]) LE BLANC und KERSCHBAUM, loc. cit. [2]) HENNING, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig 1915. Handb. d. Physik, Bd. 9. HENNING, Temperaturmessung, S. 584, 596, 600. 1926.

Umschalters U gebracht. Im ersteren Falle erscheint bei Betätigung des Umschalters U die Elektrode D als Anode und K als Kathode. Im Falle, dass ein künstlicher Widerstand R zugeschaltet und eine Ablenkung des Elektrometerfadens beobachtet wurde, wurden die Leitfähigkeitsmessungen dann mittels der Vergleichsmethode angestellt. Im Falle, dass anstatt des Widerstands die Kapazität C zugeschaltet und die Ladungsdauer derselben bestimmt wurde, erhielten wir eine Leitfähigkeit, die mittels der Ladungsmethode gemessen wurde. Es sei noch erwähnt, dass der Umschalter U so eingerichtet ist, dass man die induzierte Ladung zur Erde ableiten konnte. Bei der zweiten Lage der Spinne S konnten wir die Entladungsmethode anwenden und die Ablenkung des Elektrometers eichen. Die Emp-

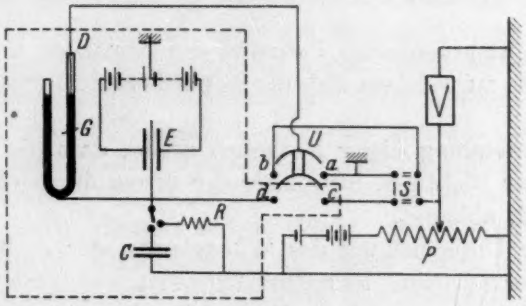


Fig. 2.

findlichkeit des angewendeten Edelmannschen Saitenelektrometers änderte sich von 1 bis 100 Teilstriche um 1 Volt.

Der Umschalter mit Platinkontakten und der variable Kondensator (52 bis 820 cm, Genauigkeit 2%) waren auf Bernsteinen isoliert.

Für geringe Widerstände wurde der Kondensator von Leeds and Nortrup *Co* von 1 Mikrofarad mit einer Skala bis 0·05 Mikrofarad verwendet. Der künstliche Widerstand R bestand in einer Russschicht und polarisierte nicht. Während der Untersuchung der Gläser betrug derselbe $1{\cdot}65 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^9$ Ohm. Für grosse Leitfähigkeiten wurde ein geprüftes Hartmann & Braun-Säulchen von 100000 Ohm angewendet.

Bei der Vergleichsmethode wurden die Widerstände nach der Formel

$$R = \frac{V_p - V}{V} R_0$$

berechnet, wo $V_p - V$ dem Potentialabfall auf dem zu suchenden Widerstand R, V aber dem Potentialabfall auf einem uns bekannten

Widerstand R_0 gleicht. Diese Methode fiel fort, wenn der zu untersuchende Widerstand zu gross war.

Die Ladungsmethode ergibt die Formel:

$$R_x = \frac{T}{C \ln \cdot \frac{V_p}{V_p - V}},$$

wo V_p das auf die Anode gebrachte Potential ist, V aber entspricht dem Potential, bis zu welchem sich die Kapazität C im Zeitmoment T ladet.

Die Entladungsmethode gibt:

$$R_z = \frac{T}{C \ln \cdot \frac{V_1}{V_2}},$$

wo V_1 dem ursprünglichen Potential der Kapazität C und V_2 dem Potential, bis zu welchem sich die Kapazität im Moment T entladet, gleicht.

Die Anwendung dieser Methoden zeigte, dass die Leitfähigkeit nicht von der Richtung, in welcher der Strom durch eine Glasprobe geleitet wird, abhängt.

Bei der Untersuchung des Widerstands, der in bezug auf die Isolierung der Schaltung hinreichend gross ist, war von Notwendigkeit, letztere in Betracht zu ziehen. Da laut den Versuchsbedingungen ein Teil der Isolierung der Schaltung in einen Raum mit erhöhter Wechseltemperatur eingeführt war, so war es wünschenswert[1]), die Zeitdauer zwischen der Verlustmessung der Messanordnung und der Messung des zu untersuchenden Glases zu verkürzen. In diesem Falle wurde eine kombinierte Ladungs- und Entladungsmethode angewendet.

Indem wir das Potential V_p zuleiten und die Kapazität C durch den zu untersuchenden Widerstand R_x im Zeitlauf dt vom Potential V bis $V+dV$ laden, und falls der Isolationswiderstand R_y gleich ist, erhalten wir einen Strom, der durch folgender Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\frac{V_p - V}{R_x} = \frac{V}{R_y} + C\frac{dV}{dt}.$$

Bei Einführung des Gesamtwiderstands R_z in die letztere bei paralleler Einschaltung des zu suchenden Widerstands R_x und des

[1]) Die mit der Zeit eintretende Unbeständigkeit des Isolierungswiderstands, die Möglichkeit einer Hysteresis derselben mit der Temperatur und anderes in Betracht ziehend.

Isolationswiderstands R_y erhalten wir eine Gleichung, deren Berechnung für R_x gibt:

$$R_x = \frac{V_p R_z}{V}\left(1 - e^{-\frac{T}{CR_z}}\right).$$

Der Ausdruck der relativen Abweichung $\frac{\Delta R_x}{R_x}$, die durch den relativen Fehler $\frac{\Delta R_z}{R_z}$ hervorgerufen war, zeigte, dass dazu um $\frac{\Delta R_x}{R_x} \leq \frac{\Delta R_z}{R_z}$ eine Bedingung $T \leq C R_z$ notwendig war, der gegenüber unsere Messungen befriedigend ausfielen.

Im Falle von Leitfähigkeiten um etwa $K = 10^{-13}$ ($-\ln K = 29$) und weniger, wurden im Verlauf von 10 bis 60 Sekunden nach dem Spannunggeben Erscheinungen eines Fallens der Leitfähigkeit beobachtet, wonach der Strom konstant blieb und sich nicht mehr änderte.

Der sogenannte Isolierungsring konnte nicht wesentlich kleiner gemacht werden, da die Glasröhren mit ihren Schliffen selbst solche Flächen erzeugten. Unterdes können bei geringen Leitfähigkeiten die von den benachbarten Flächen herunterkriechenden Ladungen in der ersten Phase des Stromes eine wesentliche Rolle spielen, indem im Verlauf von 2 Minuten obiger Effekt ein sehr geringer wird[1]). Wie schon gesagt, stellte sich bei uns dieses Fallen im Verlauf von 1 Minute ein und schien somit einer Erscheinung des Herunterkriechens zu ähneln. Glasröhren, Kautschuk und andere schädliche Körper konnten in hinreichendem Mass derartige Effekte, dank der langsamen Abgabe der induzierten Elektrizität, verstärken. Wir wären geneigt, die bezeichneten Erscheinungen obigen Ursachen zuzuschreiben, wollen jedoch nicht darauf bestehen, da direkte Beweise dafür fehlen.

Um Oberflächenleitfähigkeit zu vermeiden, wurden die Gläser zur Entfernung der Oberflächenfeuchtigkeit vor der Widerstandsmessung 2 bis 3 Stunden bei etwa 300° C im Apparat erhitzt.

Um die Abwesenheit des Einflusses der Oberflächenleitfähigkeit auf die Resultate der Messungen festzustellen, wurden Messungen an den Proben I der Gläser Nr. 8 und 10, deren Seitenflächen mittels einer Kathodenbestäubung mit Silber überzogen und mit einem zur Erde abgeleiteten Platindrähtchen umgürtet waren, angestellt. Die bei einem auf diese Weise zur Erde abgeleiteten Oberflächenstrom erhaltenen Resultate stimmten in den Grenzen mittlerer Abwei-

[1]) A. Joffe, The Physics of Crystals, S. 82.

chungen mit den Ergebnissen für die Proben II und III derselben Gläser, die ohne einen geerdeten Ring gemessen waren, überein. Danach wurde bei der Untersuchung der Potentialverteilung zugleich auch der Widerstand der Gläser Nr. 1 (Probe III) und Nr. 10a mit einer geerdeten Ringsonde gemessen, wobei die Resultate wiederum den Einfluss jeglicher Oberflächenleitfähigkeit ausschlossen[1]).

Es war festgestellt, dass der Einfluss der Zeit des Erhitzens und der Zeit des Stromdurchfliessens fehlt. So z. B. hatten wir bei ununterbrochener Stromdurchleitung beim Glas Nr. 4 (Probe II):

Temp. Grad C	Zeit nach Stromeinschaltung	Widerstand
299·0	2 Sekunden	$1{\cdot}10 \cdot 10^{10}$
299·0	2 Stunden	$1{\cdot}08 \cdot 10^{10}$

Beim Glas Nr. 10 wurden gemessen:

Die Probe II, bei Stromeinschaltung nur auf Zeit der Abzählung.

Die Probe III, bei 6stündiger ununterbrochener Stromdurchleitung und bei sehr langsamer Abkühlung des Ofens.

Die Probe I bei aufeinanderfolgenden Temperaturen 236°, 183°, 297° C.

Alle drei Proben ergaben, wie wir weiter unten sehen werden, eine gemeinsame Gerade.

Im letzten Falle beobachteten wir gleichzeitig eine Abwesenheit einer Hysteresis der Leitfähigkeit von der $T°$. Wir überzeugten uns davon, insofern fast bei der Hälfte der untersuchten Gläser ein folgerechtes Temperaturfallen und darauf ein Temperatursteigen bewirkt wurde, wobei die erhaltenen Punkte sich in den Grenzen der Abweichungen auf eine gemeinsame Gerade legten.

Für die Gläser Nr. 1 und 10 wurde die Leitfähigkeit bei drei verschiedenen Proben, für die Gläser Nr. 2, 4, 8 und 12 bei zwei verschiedenen Proben gemessen. Dabei war Reproduzierbarkeit nicht nur für die gegebene Schmelze vorhanden. So wurde zur Messung der Potentialverteilung ein Glas Nr. 10a (25·27% Na_2O) nach dem Glas Nr. 10 (25% Na_2O) von neuem synthetisiert. Die gemessene Leitfähigkeit des Glases Nr. 10a erwies sich mit der des Glases Nr. 10

[1]) Die Resultate sind in der allgemeinen Tabelle 5 weiter unten angeführt. Vergleich mit Gläsern Nr. 1 (Probe I und II) und Nr. 10 (Probe I bis III).

als praktisch gleich. Hier sei bemerkt, dass zwischen den beiden letzten Messungen (Nr. 10 und 10a) 8 Monate vergingen. Eine gleiche Frist verging zwischen den Messungen:

a) der Proben I und II des Glases Nr. 1, der Probe I des Glases Nr. 4 einerseits und

b) der Probe III des Glases Nr. 1 und der Probe II des Glases Nr. 4 anderseits.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass man den erlangten Ergebnissen eine Reproduzierbarkeit innerhalb der weiter unten gezeigten Fehlergrenzen, im weiten Sinne dieses Wortes zuschreiben kann.

Am Anfang der Arbeit, wo Quecksilber als Elektrode zur Anwendung kam, liessen sich Erscheinungen an der Glasoberfläche bei Berührung derselben mit Quecksilber beobachten, die ernste Befürchtungen für einen hinreichend guten Kontakt mit dem Glas an den Elektroden hervorrufen konnten. Wie es sich später erwies, gibt die Glasoberfläche bei Anwendung eines Natriumamalgams solche Erscheinungen aus irgendwelchen Gründen nicht. Nichtsdestoweniger bedarf die Erscheinung selbst einer kurzen Erwähnung.

Es wurde festgestellt, dass eine kleine Glasplatte B_2O_3, während sie sich im Apparat befindet, bei 200° C an der Oberfläche eine Zersetzung erleidet. Nach der Erhitzung ohne Stromdurchleitung bedeckt sich der Teil der Oberfläche, der mit reinem Quecksilber in Berührung kam, mit Vertiefungen von etwa 2·5 μ Tiefe und einem Diameter von etwa 5 bis 10 μ (Phot. 1, Vergrösserung 214, 1 Teilstrich = 0·0045 mm). Die Photographie ist der von Mulliken, Fergusson und Rebbeck[1]) gemachten sehr ähnlich. Der Teil der Oberfläche aber, der mit dem Schliff des Glases und der Luft in Berührung kam, hatte keine derartige Struktur und zeigte eine scharfe Grenze zwischen dem mit Blasen erfüllten Gebiet (Phot. 2, Vergrösserung 214).

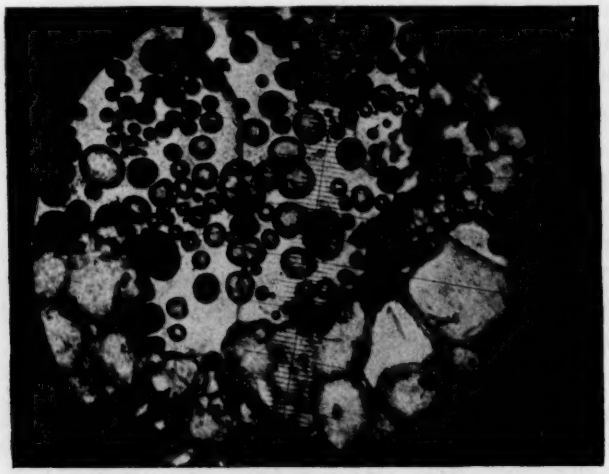
Nach Abschleifen der oberen Schicht verloren sich die Bläschen und die Oberfläche zeigte einen vollkommen gleichartigen Charakter. Das gebrochene Glas erwies sich unter dem Mikroskop ohne Bläschen. Bei erneutem Erhitzen des abgeschliffenen Glases wiederholten sich die Erscheinungen.

Das geschmolzene Mercksche Boranhydrid stellt Stücke dar, die auf der einen Seite ebenfalls Vertiefungen haben, im Übrigen aber nicht. Wenn geschmolzenes B_2O_3 auf eine Platinplatte ausgegossen

[1]) Mulliken, Fergusson und Rebbeck, J. physical Chem. **32**, 779, 843. 1928.

wird, werden an der an das Metall anliegenden Oberfläche des Glases ebenfalls obige Erscheinungen beobachtet.

Wir wollen zur Bildung dieser Vertiefungen an der Oberfläche eine Deutung darin finden, dass wir in den zu betrachtenden Fällen eine Berührung einer flüssigen und einer festen Phase haben, wobei eine derselben (B_2O_3) flüchtig ist. Auf der nicht ideal glatten Oberfläche des festen Körpers befindet sich eine Reihe von Punkten, die



Phot. 1.

Phot. 2.

die Verdunstung der flüchtigen Phase besonders begünstigen (grosse Krümmung und Schrammen). An gegebenen Stellen findet eine intensive Verdunstung statt, was dank dem flüssigen Zustand einer der Phasen eine Blasenbildung und Vertiefungen unter denselben zur Folge hat.

III. Experimentelle Resultate der elektrischen Leitfähigkeitsmessung des Systems $Na_2O + B_2O_3$.

Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen werden in Form einer Tabelle angeführt (Tabelle 5). In der ersten Spalte sind die Nummern des zu untersuchenden Glases angegeben. In der zweiten Spalte ist mit einer römischen Zahl die Nummer der Glasprobe gegebener Zusammensetzung bezeichnet. Der dritten Spalte entsprechen die Temperaturen in Grad Celsius. Weiter folgt die Bezeichnung, die auf die Methode, mittels welcher die Glasprobe gemessen wurde, hinweist, wobei B der Vergleichungsmethode (Bronson), E der Entladungsmethode, A der Ladungsmethode und schliesslich AE der obenerwähnten kombinierten Ladungs-Entladungsmethode entspricht. Für die Messungen, die wiederholt wurden, finden wir in derselben Rubrik die Zahl solcher Messungen in Klammern eingeschaltet. Dabei wurde möglichst weit die an das Glas angelegte Spannung in den Grenzen von 1 bis 3000 Volt/cm geändert. Die Durchschnittsabweichung der Ergebnisse betrugen dabei 4%. Die dann folgenden in der Tabelle gefundenen Ergebnisse der spezifischen Leitfähigkeit sind in $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ ausgedrückt. Ferner sind die Werte der natürlichen Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit angegeben[1]).

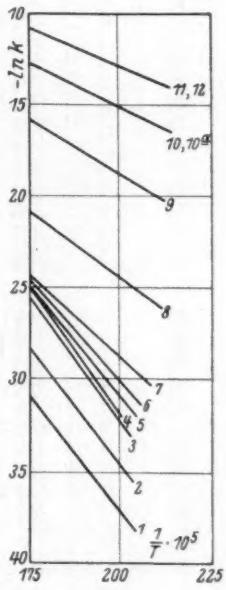


Fig. 3.

Die Resultate der Messungen ergaben für alle Gläser eine lineare Abhängigkeit $\ln k$ von $\frac{1}{T}$ nach der Formel $\ln k = -\frac{A}{T} + B$ (Fig. 3). Nachdem die Werte der Koeffizienten A und B aus der Lage der graphisch für $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ aufgetragenen Punkte gezogenen Geraden

[1]) Wir bemerken die sehr geringe Leitfähigkeit B_2O_3 bei 221° C $k = 2 \cdot 10^{-17}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Tabelle 5.

Nr. des Glases	Probe	Temp. in Grad C	Gefunden			Berechnet	Abweichung in Proz.
			Methode	ln k	k	k	
1	II	307	A (3)	30·54	$5·5 \cdot 10^{-14}$	$6·2 \cdot 10^{-14}$	11
	III	305·5	A (2)	30·79	$4·2 \cdot 10^{-14}$	$5·5 \cdot 10^{-14}$	24
	I	280·5	AE (5)	32·40	$8·6 \cdot 10^{-15}$	$7·6 \cdot 10^{-15}$	13
	II	258	AE (2)	34·29	$1·3 \cdot 10^{-15}$	$1·2 \cdot 10^{-15}$	8
	I	223·5	AE (3)	37·62	$3·6 \cdot 10^{-17}$	$4·1 \cdot 10^{-17}$	12
	II	221	AE (6)	38·41	$2·1 \cdot 10^{-17}$	$3·3 \cdot 10^{-17}$	36
						Durchschnittsproz.	17
2	II	303	A (4)	28·44	$4·5 \cdot 10^{-13}$	$5·4 \cdot 10^{-13}$	16
	II	301·5	B (3)	28·45	$4·4 \cdot 10^{-13}$	$4·6 \cdot 10^{-13}$	4
	I	295·5	E (4)	28·74	$3·31 \cdot 10^{-13}$	$2·88 \cdot 10^{-13}$	15
	I	295·5	A (3)	28·82	$3·02 \cdot 10^{-13}$	$2·88 \cdot 10^{-13}$	5
	I	294	B (2)	28·94	$2·71 \cdot 10^{-13}$	$2·69 \cdot 10^{-13}$	<1
	II	272·5	B (2)	30·24	$7·4 \cdot 10^{-14}$	$4·6 \cdot 10^{-14}$	61
	II	272	A (2)	30·35	$6·6 \cdot 10^{-14}$	$4·6 \cdot 10^{-14}$	4
	II	271	E (2)	30·49	$5·8 \cdot 10^{-14}$	$4·2 \cdot 10^{-14}$	37
	I	270	B (2)	31·00	$3·5 \cdot 10^{-14}$	$3·9 \cdot 10^{-14}$	13
	I	270	A (2)	31·00	$3·5 \cdot 10^{-14}$	$3·9 \cdot 10^{-14}$	10
	I	269	E (2)	30·92	$3·7 \cdot 10^{-14}$	$3·5 \cdot 10^{-14}$	6
	I	227	AE (2)	34·72	$8·4 \cdot 10^{-16}$	$1·2 \cdot 10^{-15}$	30
	I	226	AE	34·99	$6·3 \cdot 10^{-16}$	$7·1 \cdot 10^{-16}$	11
						Durchschnittsproz.	16
3	I	323	E (3)	23·58	$5·8 \cdot 10^{-11}$	$5·6 \cdot 10^{-11}$	4
	I	323	A (3)	23·69	$5·1 \cdot 10^{-11}$	$5·6 \cdot 10^{-11}$	5
	I	322·5	B (3)	23·56	$5·9 \cdot 10^{-11}$	$5·2 \cdot 10^{-11}$	15
	I	293	E (2)	25·95	$5·4 \cdot 10^{-12}$	$5·2 \cdot 10^{-12}$	4
	I	292·5	A (2)	26·25	$4·0 \cdot 10^{-12}$	$4·8 \cdot 10^{-12}$	17
	I	292	B (2)	26·02	$5·0 \cdot 10^{-12}$	$4·8 \cdot 10^{-12}$	4
	I	238	B	30·87	$3·9 \cdot 10^{-14}$	$3·2 \cdot 10^{-14}$	22
	I	237·5	A (2)	31·03	$3·2 \cdot 10^{-14}$	$2·9 \cdot 10^{-14}$	11
	I	237	E (2)	31·09	$3·1 \cdot 10^{-14}$	$2·9 \cdot 10^{-14}$	7
						Durchschnittsproz.	9
4	II	299	E (4)	24·77	$1·76 \cdot 10^{-11}$	$1·82 \cdot 10^{-11}$	3
	I	297	B (3)	24·96	$1·43 \cdot 10^{-11}$	$1·51 \cdot 10^{-11}$	5
	I	296·5	A (4)	25·07	$1·29 \cdot 10^{-11}$	$1·48 \cdot 10^{-11}$	13
	I	296·5	E (2)	25·07	$1·29 \cdot 10^{-11}$	$1·48 \cdot 10^{-11}$	13
	II	297·5	A (5)	24·91	$1·51 \cdot 10^{-11}$	$1·48 \cdot 10^{-11}$	0·2
	II	297·5	B (4)	24·89	$1·56 \cdot 10^{-11}$	$1·48 \cdot 10^{-11}$	5
	I	273	E (4)	27·43	$1·2 \cdot 10^{-12}$	$1·5 \cdot 10^{-12}$	20
	I	271·5	B (3)	27·43	$1·22 \cdot 10^{-12}$	$1·23 \cdot 10^{-12}$	<1
	I	271·5	A (6)	27·39	$1·26 \cdot 10^{-12}$	$1·23 \cdot 10^{-12}$	2
	II	251	E (4)	29·03	$2·4 \cdot 10^{-13}$	$1·7 \cdot 10^{-13}$	41
	II	250	E (3)	29·06	$2·3 \cdot 10^{-13}$	$1·5 \cdot 10^{-13}$	53
	II	250	A (2)	29·06	$2·3 \cdot 10^{-13}$	$1·5 \cdot 10^{-13}$	53
	I	240·5	A (2)	30·49	$5·7 \cdot 10^{-14}$	$5·4 \cdot 10^{-14}$	6
	I	240	E (3)	30·63	$5·01 \cdot 10^{-14}$	$5·13 \cdot 10^{-14}$	2
						Durchschnittsproz.	15

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr. des Glases	Probe	Temp. in Grad C	Gefunden			Berechnet	Abweichung in Proz.
			Methode	ln k	k	k	
5	I	289·5	E (5)	25·99	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$	15
	I	288·5	A (5)	25·97	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$	11
	I	288	B (4)	25·97	$5{\cdot}25 \cdot 10^{-12}$	$5{\cdot}13 \cdot 10^{-12}$	2
	I	260·5	E (3)	28·21	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$	18
	I	260	A (6)	28·16	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$	13
	I	257·5	B (3)	28·26	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-13}$	—
	I	240·5	B	29·52	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-13}$	<1
	I	240·5	A (6)	29·75	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-13}$	15
	I	240	E (3)	29·70	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-13}$	<1
						Durchschnittsproz.	8
6	I	318	B (3)	23·60	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	10
	I	317	A (3)	23·62	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	12
	I	317	E (2)	23.48	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	28
	I	293·5	B (2)	25·51	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	23
	I	293·5	A (3)	25·56	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	27
	I	293·5	E (3)	25·28	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-11}$	5
	I	253·5	A (3)	27·84	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	26
	I	253·5	E (2)	27·81	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	28
	I	253	B (4)	27·96	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	11
						Durchschnittsproz.	19
7	I	286	B (3)	25·09	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-11}$	16
	I	286	A (4)	25·12	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-11}$	12
	I	285	E (4)	25·12	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-11}$	12
	I	257	A (5)	26·99	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$	10
	I	257	E (3)	27·01	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$	15
	I	256·5	B (2)	27·01	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-12}$	5
	I	227·5	E (6)	29·03	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	14
	I	227	A (8)	28·96	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	10
	I	226·5	B (2)	29·01	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	14
	I	190	B	31·41	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-14}$	20
	I	190	A (6)	31·56	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-14}$	3
						Durchschnittsproz.	12
8	I	313·5	E (3)	20·58	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-9}$	9
	I	313·5	A (2)	20·61	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-9}$	11
	I	313	B (2)	20·61	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-9}$	10
	II	297·5	A (4)	20·95	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	25
	II	297	B (4)	20·85	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	40
	I	244·5	A (2)	24·00	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$	27
	I	244	E (2)	24·02	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$	30
	I	244	B (2)	23·96	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$	26
	II	222·5	A (3)	24·77	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-11}$	7
	II	222	B (4)	24·81	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-11}$	2
	II	186	B	26·97	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-12}$	12
	II	186	A (6)	27·04	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-12}$	5
	I	134	A (3)	30·92	$3{\cdot}71 \cdot 10^{-14}$	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-14}$	2
						Durchschnittsproz.	16

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr. des Glases	Probe	Temp. in Grad C	Gefunden			Berechnet	Abweichung in Proz.
			Methode	ln k	k	k	
9	I	299	B (4)	15·95	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-7}$	< 1
	I	259·5	A (2)	17·46	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$	2
	I	259	B (2)	17·62	$2{\cdot}23 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$	13
	I	259	E	17·57	$2{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$	9
	I	229	A (2)	18·86	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	11
	I	229	E (3)	18·88	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	12
	I	228·5	B (2)	18·86	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	3
	I	167·5	B (2)	22·11	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	11
	I	166·5	A (4)	22·08	$2{\cdot}58 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-10}$	2
	I	166	E (3)	22·20	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	8
	I	135·5	B (2)	24·11	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	3
	I	135·5	A (4)	24·13	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	6
	I	135	E (3)	24·13	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	6
						Durchschnittsproz.	7
10	I	297	B (2)	12·89	$2{\cdot}51 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$	2
	I	284·5	B (3)	13·01	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	30
	III	242	E	14·51	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	11
	I	236	B (5)	14·69	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	11
	III	226·5	E	15·17	$2{\cdot}58 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-7}$	< 1
	I	226	B (4)	15·01	$3{\cdot}02 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-7}$	17
	III	221	E	15·40	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-7}$	4
	III	216	E	15·43	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-7}$	5
	III	210·5	E	15·84	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	40
	III	206·5	E	16·03	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$	8
	III	206	E	16·03	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$	8
	III	201	E	16·03	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-7}$	$9{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	18
	III	200	E	16·10	$1{\cdot}03 \cdot 10^{-7}$	$9{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	8
	III	195·5	E	16·53	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	8
	III	191	E	16·71	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	10
	III	186	E	16·81	$5{\cdot}03 \cdot 10^{-8}$	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-8}$	< 1
	III	184	E	16·86	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	4
	I	183	B (4)	16·83	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	6
	III	182	E	16·94	$4{\cdot}36 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}17 \cdot 10^{-8}$	5
	III	177	E	17·20	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-8}$	3
	III	177	E	17·22	$3{\cdot}33 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-8}$	4
	III	173	E	17·25	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	6
	III	171	E	17·41	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	8
	III	166	A	17·75	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-8}$	4
	I	161·5	E (2)	17·94	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$	5
	III	161	A	17·92	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$	2
	I	160·5	A (3)	17·96	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-8}$	2
	I	160	B (2)	17·96	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-8}$	2
	III	157·5	E	18·19	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}29 \cdot 10^{-8}$	2
	III	155·5	A	18·28	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-8}$	3
	III	144·5	E	18·77	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-9}$	9
	III	142	A	18·92	$6{\cdot}03 \cdot 10^{-9}$	$6{\cdot}03 \cdot 10^{-9}$	—
	III	133	A	19·50	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$	15
	III	130	A	19·54	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-9}$	3
	II	120	E	20·29	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	20
	III	112	A	20·51	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-9}$	8
	III	89·5	A	22·17	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	8

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr. des Glases	Probe	Temp. in Grad C	Gefunden			Berechnet	Abweichung in Proz.
			Methode	ln k	k	k	
10	II	89	*E*	22·22	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	16
	II	89	*E*	22·20	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	12
	II	88·8	*A*	22·17	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-10}$	—
	II	88·5	*B*	22·22	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-10}$	4
	III	85·5	*B*	22·43	$1{\cdot}83 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-10}$	6
	III	82·5	*B*	22·82	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	20
	II	80	*B*	22·79	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-10}$	7
	III	78·5	*B*	22·81	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-10}$	8
	III	76·5	*B*	22·98	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-10}$	3
	III	74	*B*	23·20	$8{\cdot}36 \cdot 10^{-11}$	$8{\cdot}51 \cdot 10^{-11}$	2
	II	72·5	*B*	23·43	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	4
	III	72	*B*	23·20	$8{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	18
	II	67	*B*	23·80	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$	12
	II	57	*B*	24·54	$2{\cdot}19 \cdot 10^{-11}$	$2{\cdot}19 \cdot 10^{-11}$	—
						Durchschnittsproz.	8
10a	I	186·5	*A* (2)	16·54	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	30
11	I	293	*B* (3)	11·12	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-5}$	6
	I	225	*B*	13·19	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	15
	I	193	*B*	14·39	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	9
	I	97	*B*	18·95	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	20
	I	43	*B*	22·29	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$	24
						Durchschnittsproz.	15
12	I	247	*B*	12·28	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	5
	I	233	*B*	12·76	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$	1
	I	229·5	*B*	12·74	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	12
	I	216	*B*	13·40	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	12
	II	216	*B* (4)	13·68	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	30
	I	206·5	*B*	13·61	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$	7
	I	198	*B*	14·14	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	17
	I	194	*B*	14·14	$7{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$	2
	I	193·5	*B*	14·19	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	4
	I	181	*B*	14·69	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	6
	I	178	*B*	14·76	$3{\cdot}87 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-7}$	3
	I	176	*B*	14·71	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	17
	I	171	*B*	15·01	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}02 \cdot 10^{-7}$	<1
	I	166·5	*B*	15·33	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	20
	I	165	*B*	15·36	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$	9
	I	152	*A*	16·10	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$	23
	I	148	*E*	15·92	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-7}$	11
	I	141	*B*	16·53	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	18
	I	132	*B*	16·83	$4{\cdot}93 \cdot 10^{-8}$	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-8}$	1
	I	132	*B*	17·06	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	22
	I	131	*E*	17·25	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	33
	I	121	*E* (4)	17·55	$2{\cdot}39 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	14
	I	121	*A*	17·66	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	24
	I	121	*B* (6)	17·38	$2{\cdot}81 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	2
	I	55	*E*	21·67	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	15
	I	52·5	*B*	21·60	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	17

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr. des Glases	Probe	Temp. in Grad C	Gefunden			Berechnet	Abweichung in Proz.
			Methode	$\ln k$	k	k	
12	I	52	A	21·90	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	11
	I	50·5	E	21·74	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	16
	I	49	A	22·17	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$	14
	I	48·5	A	22·13	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	8
	I	28	E	23·90	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$	11
	I	27·5	E	23·96	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	13
	I	26	B	23·96	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-11}$	—
	I	25	B	24·08	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$	25
						Durchschnittsproz.	13

festgestellt waren, rechneten wir nach denselben die Werte $\ln k$ und k für die den experimentell gefundenen Leitfähigkeiten entsprechenden Temperaturen aus. In der Tabelle befinden sich diese berechneten k und sind ihre Abweichungen von den gefundenen in Prozenten angegeben. Die Mittelabweichung betrug ungefähr 10 bis 15%. In diesen Schwankungen lässt sich nichts Systematisches bemerken und sie könnten dadurch hervorgerufen sein, dass die von uns bestimmte Temperatur nicht ganz der Mitteltemperatur der Glasprobe entsprach. Deshalb wurden wahrscheinlich verhältnismässig grosse Schwankungen in gleichem Masse wie bei einer, so auch bei vielen gemessenen Glasproben erhalten. Im weiteren wollen wir uns nur der Logarithmen $\ln k$ und $\log k$ bedienen, bei denen die Abweichungen zwischen den gefundenen Grössen und den berechneten dementsprechend niedriger sind und für $\log k$ im Mittel 0·06 ($\log 1{\cdot}15$) gleichen. In den nachfolgenden Diagrammen liessen wir diese Abweichung unbeachtet und bedienten uns der theoretisch aus den Koeffizienten A und B berechneten Ergebnisse (Tabelle 6).

Tabelle 6. Koeffizienten A und B.

Nr. der Gläser	A	B	Nr. der Gläser	A	B
1	25070	12·80	8	13890	3·18
2	24710	14·62	9	11600	4·33
3	26790	21·36	10	9103	3·04
4	29170	26·25	10a	9103	3·04
5	22450	14·07	11	8204	3·45
6	21050	11·95	12	8204	3·45
7	17140	5·43			

Im Zusammenhang mit unseren Messungen wäre von Interesse die zu seiner Zeit von ARNDT[1]) erlangten Ergebnisse der Leitfähigkeit für geschmolzenes B_2O_3 und für das von OKA[2]) untersuchte $Na_2B_4O_7$ zu betrachten. Wir führen die Ergebnisse in folgender Übersicht (Tabelle 7) an.

Tabelle 7.

	$\frac{1}{Ta}\cdot 10^6$	$-\ln k$
B_2O_3	765·9	9·82
	803·2	10·12
	853·5	10·77
	873·5	10·95
	952·4	12·02
$Na_2B_4O_7$. .	932·0	1·86
	1028	2·64
	1145	4·04
	1294	6·34

Auf dem Diagramm (Fig. 4) sind die Kurvenabschnitte 1 und 3, die den von ARNDT und OKA gemessenen Leitfähigkeiten für B_2O_3 und $Na_2B_4O_0$ entsprechen, gezeigt. Die Ergebnisse, die unseren Messungen entsprechen, sind durch die Geraden 2 (für B_2O_3) und 4 (für $Na_2B_4O_0$) dargestellt, die hypothetisch extrapolierten aber durch punktierte Linien bis zur Verbindung mit den Kurven ARNDTs und OKAS. Für B_2O_3 wird sich solche ununterbrochene Kurve von derjenigen für $Na_2B_4O_7$ unterscheiden. OKA bemerkt, dass beim Schmelzen von $Na_2B_4O_7$ die Leitfähigkeitskurve gar keinen Knickpunkt zeigt. DOELTER[3]) fand ebenso keine Kurvenkrümmung der Leitfähigkeit beim Schmelzen der Gläser, beobachtete aber einen ununterbrochenen Übergang vom grossen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für festes Glas zum geringen Temperaturkoeffizienten für geschmolzenes. In dieser Hinsicht kann der Übergang unserer Geraden in die ARNDTsche Kurve keine besonderen Be-

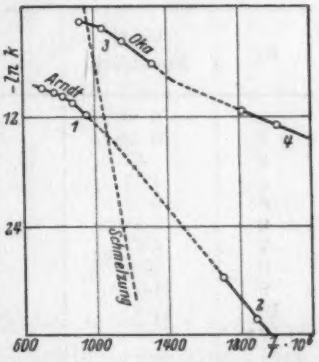


Fig. 4.

[1]) ARNDT und GESSLER, Z. Elektrochem. 14, 664. 1908. [2]) OKA, J. Soc. chem. Ind. Jap. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Natrium. Berlin 1928. S. 657. [3]) DOELTER, Z. Elektrochem. 14, 552. 1908.

denken hervorrufen, im Gegenteil spricht dieselbe zugunsten unserer Extrapolation. Was jedoch die steigende Leitfähigkeitszunahme mit der Temperatur bei unserer zu beobachtenden extrapolierten Kurve für Borax anbetrifft, so ist das kein Ausnahmefall. Bei tieferer Temperatur als die des Schmelzpunktes liessen sich bei Gläsern Fälle solch eines Temperaturkoeffizientenwachsens beobachten. RAAS[1]) bemerkte bei tieferen als den Schmelztemperaturen beim System Li_2O-SiO_2 eine starke Leitfähigkeitszunahme.

In der Tabelle 8 geben wir eine Darstellung der Leitfähigkeit der untersuchten Gläser im Zusammenhang mit ihrer Zusammensetzung unter Verwandlung von A und B in Dezimallogarithmen. Nach der Formel

$$-\log k = -\frac{A}{T} + B$$

ist die Leitfähigkeit für drei Temperaturen (die Zahlen, die nicht im Intervall der durch Versuche gefundenen Punkte liegen und somit ins Gebiet der Extrapolation gehören, sind in Klammern gesetzt) berechnet.

Tabelle 8.

Nr.	10^3 C Normalität	$-\log c$	$-\log k$		
			300° C	250° C	200° C
1	0·0058	$>5{\cdot}24$	13·48	15·25	(17·45)
2	0·025	4·61	12·38	14·16	(16·34)
3	0·43	3·37	11·03	12·96	(15·32)
4	1·63	2·79	10·71	12·82	(15·38)
5	3·09	2·51	10·90	12·53	(14·50)
6	3·55	2·45	10·76	12·29	(14·14)
7	4·47	2·35	10·63	11·87	13·38
8	7·94	2·10	9·14	10·14	11·37
9	11·0	1·96	6·90	7·74	8·76
10	17·8	1·75	5·58	6·22	7·04
10a	17·8	1·75			
11	23·5	1·63	4·72	5·31	6·03
12	24·5	1·61			

Die Konzentration des Natriums im Glas c ist in Grammäquivalenten auf 1 cm³ Glas ausgedrückt und nach der Formel $c = \frac{g\delta}{100A}$ berechnet, wo g der Na_2O-Gehalt in Gewichtsprozenten, A (= 31) das Na_2O-Äquivalent und δ das spez. Gewicht des Glases ist. Eine

[1]) RAAS, loc. cit.

genaue Kenntnis des spez. Gewichts war nicht vonnöten, da die Gesamtveränderung der Dichte des Glases von B_2O_3 (1·79) bis $Na_2B_4O_7$ (2·37) 25% ausmacht, was sich in der Grössenordnung der berechneten Ergebnisse gewiss nicht abspiegeln wird. Es genügt die Abhängigkeit des spez. Gewichts von der Zusammensetzung des Glases als additives Glied einzuführen.

Auf dem Diagramm (Fig. 5) sind die Kurven $\log k = f(\log c)$ für drei Temperaturen gezeigt. Auffallend ist hier das verhältnismässig langsame Zunehmen der Leitfähigkeit mit der Natriumkonzentration bis zu einer gewissen Grenze (3 bis 5 Gewichtsproz. Na_2O), nach welcher in den Kurven ein Bruch eintritt und die Leitfähigkeit unvergleichlich ansteigt. Dabei werden keine ausgezeichneten Punkte, die bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzungen[1]) entsprechen, beobachtet. Leider wurden wegen der Schwierigkeiten, mit welchen die Herstellung der natriumreichen Borgläser verknüpft ist, bisher nur Messungen an Gläsern mit einem um 1·6% höherem Natriumgehalt als bei Borax ausgeführt. Die Beobachtungen liessen in den Grenzen der bei den Messungen üblichen Fehler einen Hinweis darauf finden, dass jenseits des Punktes mit der Zusammensetzung $Na_2B_4O_7$ ein weiterer Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve liegt und eine Zunahme der Einstellgeschwindigkeit der Leitfähigkeit stattfindet.

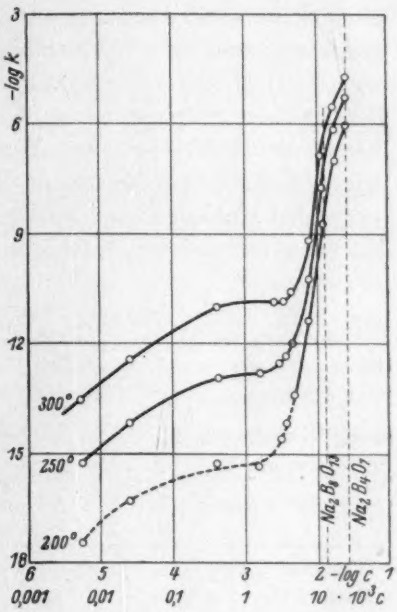


Fig. 6.

[1]) Zulkowsky (Chem. Ind. **23**, 109. 1900) vermutet, dass $Na_2O + B_2O_3$ im Gemisch miteinander nur eine Verbindung $NaBO_2$ bilden können, und dass wir es gewöhnlich mit $NaBO_2$, welches im Überschuss von B_2O_3 gelöst ist, zu tun haben. Ponomarew wollte nach seinen Untersuchungen der Diagramme der Schmelzbarkeit der Borate das Vorhandensein folgender Borate erkennen: $Na_2B_4O_7$, NaB_3O_5 und $Na_2B_8O_{13}$. J. Russ. Phys. Chem. Ges. **49**, 229. 1917. Z. anorg. Chem. **89**, 383. 1914.

IV. Diskussion der Resultate.

Die hohe Leitfähigkeit des geschmolzenen Borax spricht dafür, dass diese Verbindung auch im festen Zustand ein Ionengitter hat. Folglich können natriumarme Gläser als eine Lösung der Natriumionen und der komplexen Borsäureionen in einem Überschuss von Boranhydrid betrachtet werden. Die Komplexität des Boranions B_4O_7'' (oder möglicher Weise B_8O_{13}'') ist die Ursache der Unbeweglichkeit desselben während der Elektrolyse; ein Teil der Natriumkationen kann einer Solvatation ausweichen und bedingt durch seine Anwesenheit die ganze zu beobachtende Leitfähigkeit des Glases. Aus den Ergebnissen von Krauss und Derby[1]), die die Leitfähigkeit der gewöhnlichen Silicatgläser untersuchten und die Tiefe des Eindringens der Silberionen, die die Natriumionen in ihnen ersetzten, beobachteten, können wir schliessen, dass die sich im Moment der Leitfähigkeitsmessung bewegenden Kationen nur einen ganz unbedeutenden Teil des gesamten im Glas befindlichen Natriums darstellen, im ganzen etwa 0·2 %[2]).

[1]) Krauss und Derby, J. Am. chem. Soc. 44, 2763. 1922.

[2]) Nach der Färbung des Glases durch das in dasselbe eingedrungene Silber beobachten wir die Geschwindigkeit U der Kationenbewegung. Kennen wir dieselbe und die spezifische Leitfähigkeit K, so berechnen wir die Menge der sich gleichzeitig bewegenden Kationen in Grammäquiv./cm³ nach der Formel $n = \frac{K}{U\,F}$; $n_0 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ Grammäquiv./cm³ entspricht dem ganzen Natriumgehalt des zu betrachtenden Glases (Krauss und Derby, loc. cit.).

Temp. Grad C	$R\,\Omega \cdot$ cm	$K\,\Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}	U cm/sec	n Grammäq./cm³	$\frac{n}{n_0}$
278	72800	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}52 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	0·028 (sic)
295	35000	$2{\cdot}86 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$	0·0018
323	14200	$7{\cdot}03 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$	0·0020
343	6600	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}66 \cdot 10^{-5}$	0·0023

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist $\frac{n}{n_0}$ faktisch noch kleiner, da infolge des Stehenbleibens der Silberionen während des gebundenen Zustands die berechnete Geschwindigkeit wohl noch geringer als die tatsächliche sein müsste.

Allerdings kann durch allmähliches elektrolytisches Verdrängen, wie Günther-Schulze zeigte (Ann. Physik 40, 335. 1913), das Natrium bis zu 100 % durch Silber im Glas ersetzt werden, diese Zahl spricht aber nicht von den sich gleichzeitig bewegenden Kationen, eher vom Dissoziationsgrad, d. h. von der Zahl der geladenen Natriumatome, die fähig sind, sich früher oder später von der Stelle zu rücken, um durch Silberionen ersetzt zu werden.

Wenn wir die Silicat- und Borgläser vergleichen, können wir voraussetzen, dass auch in unserem Falle die geringe Leitfähigkeit der Gläser nicht nur durch die langsame Ionenbeweglichkeit, sondern hauptsächlich durch die geringe relative Zahl der Ladungsträger, die im gegebenen Moment fähig sind, sich im elektrischen Feld zu bewegen, bedingt war.

Beim Versuch, einen Vergleich zwischen einfachen Lösungen der Elektrolyte und Gläser anzustellen, erhielten wir folgendes Ergebnis (Tabelle 9).

Tabelle 9.

	Zerfallen in Ionen	Spez. Leitfähigkeit	Stromträger	Verhältnis der Zahl der sich gleichzeitig bewegenden Ionen zur Gesamtzahl	Überführung des Lösungsmittels zusammen mit den Ionen	Viscosität
Gewöhnliche Lösung starker Elektrolyte	voll	gross	Kationen und Anionen	nah zur Einheit	findet statt	gering
Gläser	voll	gering	nur Kationen	sehr gering	findet nicht statt	gross

Auf diese Weise lässt sich der zu beobachtende wesentliche Unterschied im Verhalten der Gläser und der gewöhnlichen Lösungen unserer Anschauung gemäss hauptsächlich darauf zurückführen, dass in den letzteren vermöge ihrer geringen Viscosität sich nicht nur die im gegebenen Moment freien Ionen bewegen können, sondern auch die Ionen sämtlicher Solvatationsgrade, die schweren Kolloidmicellen mit eingeschlossen; in den Gläsern aber können sich dank ihrer grossen Viscosität die solvatisierten Ionen entweder überhaupt nicht bewegen, oder aber sie bewegen sich so langsam, dass sie nicht imstande sind, auch nur irgendeine wesentliche Leitfähigkeit zu erzeugen. Wenn wir dabei das Vorhandensein eines beweglichen Gleichgewichts zwischen den solvatisierten und nichtsolvatisierten Ionen in Betracht ziehen, könnte der Versuch zu einer Erklärung der Leitfähigkeitsabhängigkeit von der Natriumkonzentration im Glas gemacht werden.

Wir können uns sogar vorstellen, dass, falls es möglich wäre, aus der Gesamtleitfähigkeit der wässerigen Lösungen den Teil, der von der Beweglichkeit der nur nichtsolvatisierten Ionen eines Vorzeichens abhängt, auszuscheiden, so würden wir eine Abhängigkeit der Leit-

fähigkeit von der Konzentration der Lösungen gleich der, die für die Gläser gefunden war, erhalten.

Diese Erwägungen führen uns zur Betrachtung der Frage über die Leitfähigkeitsabhängigkeit von der Natriumkonzentration. Zu diesem Zweck tragen wir in die Tabelle 10 die äquivalente Leitfähigkeit $\frac{K}{C}$ als eine Konzentrationsfunktion auf. Infolge der grossen Veränderung $\frac{K}{C}$ von der Ordnung 10^{-9} bis zu 10^{-3} wird der Abszissenmassstab ($10^3 c$, $\sqrt{c}$, $\log c$ und andere) keine praktische Bedeutung haben und wird den Charakter der Kurve $\log \frac{K}{C}$ nicht beeinflussen. Die verhältnismässig bedeutende Veränderung der Natriumkonzentrationen bei den untersuchten Gläsern, ebenso aber auch das Streben nach einer Gleichartigkeit der Massstäbe beider Koordinaten veranlasste uns, auf die Abszisse auch $\log c$ abzutragen.

Tabelle 10.

Nr.	$-\log c$	$-\log \frac{K}{C}$		
		300°	250°	200°
1	5·24	<8·24	<10·01	<(12·21)
2	4·61	7·77	9·55	(11·73)
3	3·37	7·66	9·59	(11·95)
4	2·79	7·92	10·03	(12·39)
5	2·51	8·39	10·02	(11·99)
6	2·45	8·31	9·84	(11·69)
7	2·35	8·28	9·52	(11·03)
8	2·10	7·04	8·04	(9·27)
9	1·96	4·94	5·78	(6·80)
10, 10a	1·75	3·83	4·47	5·29
11	1·63	3·09	3·68	4·40
12	1·61	3·11	3·70	4·42

Die erhaltene Kurve (Fig. 6) zeichnet sich vor allem von einer gewöhnlichen für wässerige Lösungen dadurch aus, dass die Leitfähigkeitskurve mit der Konzentration der Gläser nicht ab-, sondern ansteigt. Es sind Fälle eines Anstiegs der äquivalenten Leitfähigkeit für nichtwässerige Lösungen, wie z. B. $N(C_5H_{11})_4J$ oder $N(C_2H_5)_4Br$ in Chloroform[1]) bekannt, doch dürften diese Fälle nicht zu einem Vergleich mit den von uns erlangten Resultaten führen. Bei einer

[1]) Sachanov, Z. physikal. Ch. **80**, 13, 631. 1912. **83**, 129. 1913. Walden, Z. physikal. Ch. **100**, 512. 1922.

nur verzehnfachten Natriumkonzentration stieg die äquivalente Leitfähigkeit auf das Millionenfache an (von 10^{-10} bis 10^{-4} bei 250°).

Zu unserem grössten Bedauern waren wir verhindert wegen der Schwierigkeiten, die sich beim Reinigen des Boranhydrids von Natriumspuren bieten (die Notwendigkeit eine grosse Menge B_2O_3 bei hohem Vakuum zu destillieren) und wegen der experimentellen Hindernisse beim Messen sehr geringer Leitfähigkeiten, das Verhalten der Gläser mit einem geringeren als 0·01 norm. Natriumgehalt, d. h. im Gebiet, wo die allereinfachste Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration erwartet werden dürfte, zu beobachten. Wir wollen auch nicht auf Grund unserer Ergebnisse irgendwelche Schlüsse über die Eigentümlichkeiten des Kurvenverlaufes im Gebiet von 0·01 bis 5 norm. ziehen und zeichnen da nur provisorische horizontale Linien auf, um damit den Gedanken zu unterstreichen, dass die Leitfähigkeit in diesem Falle im allgemeinen sehr gering und schwer messbar ist und bei einer Konzentrationsveränderung in verhältnismässig sehr engen Grenzen schwankt. Zudem scheint es, als ob die ganze zugefügte Natriummenge sich im Lösungsmittel verliert, jedes Natriumion sich nicht nur mit den Borationenfeldern bindet, sondern von einer ihm sich fest anschliessenden Schicht aus B_4O_6-Molekülen umzingelt ist. Im Gebiet nahe der Konzentration 5 norm. tritt ein Bruch ein und die Kurve geht steil aufwärts.

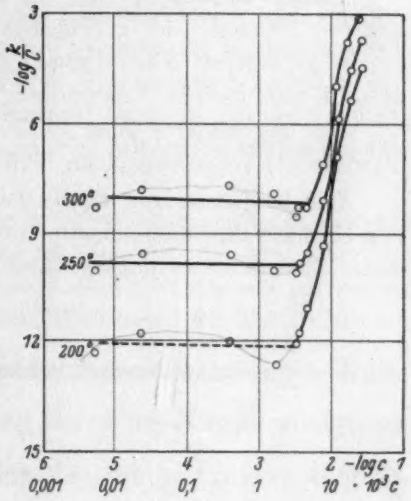


Fig. 6.

Eine gewöhnliche Berechnung zeigt, dass bei einem Boranhydrid mit 0·01% Natriumoxydgehalt zwischen den benachbarten $Na_2B_4O_7$-Ionengruppierungen durchschnittlich bis 15 B_4O_6-Molekülschichten Platz finden können; bei einem Glas aber, welches einem Knick der Leitfähigkeitskurve (3 bis 5% Na_2O) entspricht, ist die Entfernung zwischen den Gruppierungen ($2Na^{\cdot} + B_4O_7''$) so gering, dass da nur eine monomolekulare Schicht der Lösungssubstanz (B_4O_6) Platz finden kann. Der Zusammensetzung nach kann man sich ein solches Glas

(4·5% Na_2O) wie eine Vereinigung der Koordinationszellen $(Na_2B_4O_7)6\,B_4O_6$ vorstellen. Auf diese Weise ist der Beginn des Leitfähigkeitsanstieges mit dem Moment verbunden, wo sich ein Mangel an der — zur vollen Solvatation sämtlicher Ionen erforderlichen — Lösungssubstanz einzufinden beginnt. Äusserst interessant ist zu bemerken, dass der Bruch der Leitfähigkeitskurve gerade im Gebiet der Konzentration liegt, die BURGESS, HOLT und PONOMAREW als Grenzgebiet, von dem die Kristallisation des von uns untersuchten Systems der Gläser beginnt, kennzeichneten[1]).

Ferner können wir die von uns erlangten Resultate mit der bekannten Tatsache der geringen Auslaugungsfähigkeit der Gläser, mit einem geringeren Na_2O-Gehalt als 5%, vergleichen. Diese Grenze stimmt mit unseren Ergebnissen[2]) auffallend überein.

Das geschilderte Bild schliesst sich in gewissem Sinne der von TAMMANN[3]) vorgeschlagenen Schutztheorie an.

Wir bedienten uns der TAMMANNschen Methode zur Berechnung der Schutzwahrscheinlichkeit und bestimmten letztere bei verschiedenen Zusammensetzungsverhältnissen unserer Gläser nach der Formel

$$W = p^{s-1}q + \Sigma\, p^{r(s-1)-2(r-1)}\, q^r + p^{2s-3}q + p^{3s-5}q^2 + \cdots,$$

wo W die Schutzwahrscheinlichkeit, $p = \dfrac{N}{M+N}$ das Zahlenverhältnis der schützenden Moleküle zur Gesamtzahl aller im Glas befindlichen Moleküle, $q = \dfrac{M}{M+N}$ das entsprechende Verhältnis der Zahl der zu schützenden Moleküle zur Gesamtzahl und S die Zahl der Moleküle, die die primäre Zelle bilden, bedeutet. Es erwies sich, dass die Knicke bei der Leitfähigkeitskurve $\log k = f(q)$ mit der Freiheitsgradkurve $\dfrac{q-w}{q} = f(q)$ übereinstimmen, beim Zulassen, dass das $Na_2B_4O_7$ durch $6\,B_4O_6$ ($S=7$, Knick bei $q=0{\cdot}088$) geschützt ist. Indem wir der zu-

[1]) Die Zusammenstellung der Ergebnisse von BURGESS, HOLT und PONOMAREW führen zur Folgerung, dass bei einer Na_2O-Konzentration etwa um $3\% \leq Na_2O \leq 5\%$ wir ein Grenzgebiet haben zwischen teilweise kristallisierbaren Boraten (reich an Na_2O) und zwischen Boraten (arm an Na_2O), bei welchen es bisher überhaupt nicht gelungen war, eine Kristallisation zu beobachten (BURGESS und HOLT, Pr. Roy. Soc. **74**, 285. 1905). [2]) Pyrex 4·14% Na_2O. J. Soc. Glass Technol. **8**, 5. 1923. Patent Nr. 192710 Na_2CO_3 3 bis 6%. J. Soc. Glass Technol. **8**, 170. 1923. Resista Na_2O 2·78%. Spechsaal **56**, 439. 1923. [3]) TAMMANN, Z. anorg. Ch. **90**, 297. 1915.

fälligen Übereinstimmung in den Knickpunkten der Leitfähigkeit und des Schutzes — beim Zulassen einer Schutzeinheit ($Na_2B_4O_7$).$6\,B_4O_6$[1]) keine wesentliche Bedeutung beilegen, sehen wir jetzt doch, dass die oben erwähnten Annahmen eben diesen Knick und das nachfolgende scharfe Ansteigen, welches bei der Leitfähigkeitskurve beobachtet wurde, hervorrufen.

Wenn wir vom 5%igen Natriumoxyd angefangen allmählich zum Borax übergehen, erhalten wir eine Reihe von Gläsern mit einer ausserordentlich schnellen Leitfähigkeitszunahme. Einen derartigen Kurvengang könnte man versuchen einerseits einfach durch die Wahrscheinlichkeitstheorie zu deuten, indem die Zahl der freien und der geschützten (solvatisierten) Ionen nach TAMMANN zu berechnen wäre. Wenn wir andererseits das komplizierte Gleichgewicht zwischen den freien und den gebundenen (solvatisierten) Ionen in Betracht ziehen, dürfte für unsere Ergebnisse die empirische Adsorptionsgleichung von FREUNDLICH herangezogen werden.

Das Zulassen eines kolloiden (gelartigen) Charakters der Gläser[2]) berechtigt uns, dieses Gleichgewicht als eine Art Adsorptionsgleichgewicht zu betrachten; die Ionen möge man sich wie auf polymeren B_4O_6-Molekülen adsorbierte vorstellen. Dazu benutzen wir die Formel $\frac{x}{m}=\beta C^{\frac{1}{n}}$, wo $\frac{x}{m}=M$ das Gewichtsverhältnis des Natriums zu dem Boranhydrid ist; $C=ak$ und $b=\beta a^{\frac{1}{n}}$ berücksichtigend, erhalten wir $M=bk^{\frac{1}{n}}$. Auf dem Diagramm (Fig. 7) sind die Isothermen $\log M=f(\log k)$ eingetragen.

Tabelle 11.

Nr. der Gläser	$-\log M$	Nr. der Gläser	$-\log M$
1	$>4{\cdot}11$	8	0·97
2	3·50	9	0·82
3	2·26	10	0·61
4	1·68	10a	
5	1·39	11	0·48
6	1·33	12	0·42
7	1·23		

[1]) Eine analoge Übereinstimmung kann erhalten werden, falls das Vorhandensein geschützter Systeme $(Na_2B_8O_{13})6\,B_4O_6$ oder $(NaBO_2)6\,B_2O_3$ zugelassen wird. [2]) TRAVERS, Koll. Z. 28, 219. 1921. BARRY, Rev. gen. Coll. 3, 1, 43. 1925. Referat in Glastechn. Ber. 3, 334. 1925.

Es ist von Interesse, dass nach dem Knick der Leitfähigkeitskurve die Ergebnisse (Fig. 7) der FREUNDLICHschen Isotherme $\left(\frac{1}{n} = 0{\cdot}12\right)$ entsprechen, während vor dem Knick bei Zulassung einer Linearität der Kurve ein für Adsorptionsfälle ganz ungewöhnlicher Wert $\frac{1}{n} = 1{\cdot}5$ erhalten wird. Bei Annahme der Gültigkeit der FREUNDLICHschen Isotherme liessen wir zu, dass die Leitfähigkeit proportional der Zahl der sich bewegenden Ionen ist, was nur im Falle einer konstanten Ionengeschwindigkeit bei der Konzentrationsveränderung möglich ist. Die erhaltenen Resultate scheinen dieser Bedingung für Gläser nach dem Eintritt des Knickes nicht zu widersprechen.

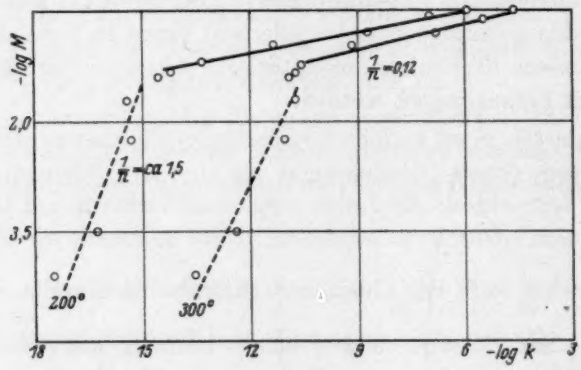


Fig. 7.

Was jedoch die Abweichung von der FREUNDLICHschen Gleichung für Gläser vor Eintritt des Knickes anbelangt, so kann dieselbe eben durch eine nichtkonstante Ionengeschwindigkeit bedingt sein. Letztere befindet sich in einer umgekehrten Abhängigkeit von der inneren Reibung. Deshalb wenden wir uns an die — uns zur Verfügung stehenden — Zähigkeitsergebnisse für B_2O_3 und $Na_2B_4O_7$. Versuchen wir, den Temperaturkoeffizienten derselben mit dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zu vergleichen.

Zu diesem Zweck führen wir die von uns umgerechneten Ergebnisse der inneren Reibung für B_2O_3[1]) und bei $Na_2B_4O_7$[2]) (in absoluten Einheiten) an (Tabelle 12).

---

[1]) ARNDT, Z. Elektrochem. **13**, 580. 1907. [2]) M. P. WALAROWITSCH, J. angew. Physik (russ.) **6**, 137. 1929.

Tabelle 12.

	$\frac{1}{Ta} \cdot 10^6$	$\ln \eta$
B_2O_3.	731·5	3·87
	765·5	4·16
	805·0	4·38
	851·0	4·74
	899·0	5·16
	934·6	5·62
	978·0	6·08
$Na_2B_4O_7$ . .	933	2·78
	1017	5·08
	1148	10·97
	1155	11·33

Wenn wir für die letztere eine ähnliche wie oben für die Leitfähigkeit erwähnte Formel

$$\frac{1}{\eta} = e^{-\frac{A}{T}+B}$$

benutzen und für die einzelnen Temperaturabschnitte die annähernden Koeffizientenwerte A_η und A_k berechnen, so können wir beim Vergleich der letzten Koeffizienten für gegebene Temperatur über das Vorhandensein eines Parallelismus in den Veränderungen der Leitfähigkeit und der Zähigkeit mit der Temperatur urteilen. Wenn wir die für B_2O_3 notwendigen bedeutenden Messungsfehler in Betracht ziehen, ersehen wir aus der weiter unten angeführten Vergleichstabelle A_η und A_k, dass bei B_2O_3 die Möglichkeit eines Parallelismus zu der Temperaturveränderung der inneren Reibung und der Leitfähigkeit[1]) nicht ausgeschlossen ist. Für $Na_2B_4O_7$ dagegen scheint die Möglichkeit eines derartigen Parallelismus ausgeschlossen zu sein (Tabelle 13).

Mit anderen Worten geben die Versuche, eine FREUNDLICHsche Isotherme anzuwenden und die Ergebnisse der Zähigkeit einigen Anlass, vorauszusetzen, dass die äquivalente Leitfähigkeitszunahme mit der Veränderung der Natriumkonzentration in den Gläsern nach dem Knick hauptsächlich durch eine Veränderung der Zahl der sich ein-

[1]) Bemerkenswert ist der Umstand, dass im Falle des Vorhandenseins eines Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und der inneren Reibung für feste Gläser eine lineare Abhängigkeit des ersten Zähigkeitslogarithmus von der umgekehrten Temperatur erwartet werden muss, im Gegensatz zu den flüssigen Gläsern, bei welchen laut dem von H. LE CHATELIER vorgeschlagenem empirischen Gesetz der zweite Zähigkeitslogarithmus als eine lineare Temperaturfunktion erscheint (Ann. Physik **3**, 5. 1925. LE CHATELIER, La Silice et les Silicates).

Tabelle 13.

B_2O_3			$Na_2B_4O_7$		
Temp. Grad C	A_k	A_η	Temp. Grad C	A_k	A_η
1090—1030	—	8300			
1034— 972	8100	—			
1030— 975	—	5700			
975— 902	—	7800			
972— 900	13000	—	799—710	—	27400
900— 872	9000	—	800—700	8100	—
902— 845	—	8100	700—600	12000	—
872— 777	13500	—	710—598	—	45000
845— 797	—	12800	598—593	—	51500
797— 750	—	11000	600—500	15500	—
300	25000		etwa 300	8200	

tretend bewegenden Ionen bewirkt wird, während die äquivalente Leitfähigkeitsänderung bei den Gläsern vor dem Knick hauptsächlich infolge einer Veränderung der Ionengeschwindigkeit, die mit der Zähigkeit der Substanz verbunden ist, hervorgerufen wird.

Die von Rasch und Hinrichson[1]) festgestellte und in der Folgezeit von vielen Forschern bestätigte Abhängigkeit des Glaswiderstands von der Temperatur nach der Formel $\log W = \frac{A}{T} - B$ war auch von uns beobachtet worden und ist hier durch die bekannte lineare Funktion $\ln k = -\frac{A}{T} + B$, welche für Kristalle angenommen ist, ausgedrückt.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, verschieben sich die Geraden bei Verstärkung der Natriumkonzentration nicht nur nach erhöhten Leitfähigkeiten, sondern sie ändern dabei auch ihre Neigung, wobei der Neigungskoeffizient A von dem für eine Reihe kristalliner Substanzen[2]) gefundenen bekannten Wert von etwa $1{\cdot}1 \cdot 10^4$ wesentlich abweicht.

Die Neigungsveränderungen stehen qualitativ mit der von Biltz[3]) bezeichneten Abnahme des Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{K_1} \cdot \frac{K_2 - K_1}{t_2 - t_1}$

[1]) Rasch und Hinrichson, Z. Elektrochem. 14, 4. 1908. [2]) A. F. Joffé, The Physics of Crystals, S. 88. New York 1928. Im kristallinen Zustand beträgt die Dichte des Borax 2·28 (Gmelins Handb., S. 656, 1928, Natrium), im Glaszustand aber 2·37 (loc. cit.). Die grosse Dichte des amorphen Borax kann durch die Anwesenheit der Polymeren, was womöglich mit einer grossen Ersparnis der Raumbeanspruchung verknüpft ist, erklärt werden. So ist es nicht ausgeschlossen, dass das A für kristallinen Borax von dem von uns gefundenen Wert $8{\cdot}2 \cdot 10^3$ auf $1{\cdot}1 \cdot 10^4$ anwächst. [3]) Biltz, Z. anorg. Ch. 133, 307, 308. 1924.

mit der Leitfähigkeitszunahme der Substanz K_1 im Einklang. Eigentlich folgt das teilweise schon daraus, dass der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{K}\cdot\frac{dk}{dt}=\frac{A}{T^2}$ in unserem Falle um so grösser sein wird, je geringer $K=Ce^{-\frac{A}{T}}$ ist. Jedoch entspricht das Zahlenverhältnis zwischen der Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizienten nicht dem, welches nach den Ergebnissen von Biltz zu erwarten wäre, was z. B. aus folgender Vergleichstabelle ersichtlich ist (Tabelle 14).

Tabelle 14.

Unsere Ergebnisse				Biltz		
Nr. des Glases	Temp. Grad C	K	$\frac{1}{k}\cdot\frac{dk}{dt}$	Substanz	$\frac{1}{K_1}\frac{K_2-K_1}{(T_2-T_1)}$	K
11	300	$1{\cdot}9\cdot10^{-5}$	0·011	$WoCl_5$	0·04	$0{\cdot}67\cdot10^{-6}$
11	200	$9{\cdot}3\cdot10^{-7}$	0·018	H_2O	0·17	$0{\cdot}1\cdot10^{-7}$
7	200	$4{\cdot}2\cdot10^{-14}$	0·037	Quarz	0·14	$0{\cdot}5\cdot10^{-13}$

Es ist möglich, dass die Nichtübereinstimmung dadurch hervorgerufen ist, dass bei Biltz der Mittelwert des Koeffizienten ausgerechnet ist.

Bei Berücksichtigung der Unbeweglichkeit der negativen Ionen muss angenommen werden, dass im Glas wie auch in kristallinen Körpern das freie Kation gebunden wird, wie im allgemeinen gesagt, nicht durch ein Zusammenstossen mit dem Ion eines entgegengesetzten Vorzeichens, sondern durch eine Annäherung zur Zelle, in welcher nach Auswanderung eines Ions gleichen Vorzeichens[1]) ein Platz frei wurde.

So besteht die physikalische Bedeutung des Koeffizienten A unserer Meinung nach darin, dass durch denselben die Energie bestimmt wird, die dem Natriumion verliehen werden muss, um letzteres nicht nur aus dem Felde der benachbarten Anionen B_4O_7'' herauszuziehen, sondern auch von den es solvatisierenden neutralen Molekülen B_4O_6 loszureissen.

Während bei den gewöhnlichen Lösungen die solvatisierten Ionen eine wesentliche Rolle für die Leitfähigkeit spielen, bewegen sich in den Gläsern, wie das aus den Versuchen der Ionenüberführung bekannt ist, ausschliesslich die nichtsolvatisierten Natriumionen. Dieser

[1]) A. F. Joffé, loc. cit., S. 96.

Umstand stellt das Charakteristische bei der von uns zu untersuchenden Erscheinung dar und muss in der Grösse A natürlich seinen Ausdruck finden. Tatsächlich ist bei natriumarmen (bis 3%) Gläsern das A gross und schwankt zwischen 25000 bis 29000, aber bei einer weiteren Verstärkung der Natriumkonzentration fällt das A, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der sich vermindernden Solvatation, schnell bis 8000 herab. Die Konstanz von A für ein Glas von bestimmter Zusammensetzung spricht dafür, dass mit der Temperaturerhöhung die Zahl der Natriumionen, die einen Energieüberschuss A besitzen und infolgedessen fähig sind, sich von der umgebenden Substanz loszureissen und während der Elektrolyse zu bewegen — laut dem Exponentialgesetz — ansteigt. Diese Frage könnte eine Klärung bei einem parallelen Studium des Temperaturverlaufs der Wärmekapazität der Gläser von verschiedener Zusammensetzung im Intervall von der Zimmer- bis zur Schmelztemperatur finden.

Eine ausführliche Aufklärung der erlangten experimentellen Ergebnisse dürfte durch eine elektrostatische Theorie für feste Körper und eine elektrostatische Theorie für Lösungen der Elektrolyte erwartet werden; aber die auf diesem Wege gebotenen Schwierigkeiten und in erster Reihe die hierüber nicht ausreichend vorliegenden experimentellen Ergebnisse zwangen uns, uns fürs erste nur auf die obenerwähnten vorläufigen Auffassungen zu beschränken.

Zusammenfassung.

1. Bei Verwendung löslicher Elektroden aus Natriumamalgam, durch welche — nach WARBURG — die beweglichen Natriumionen im Glas kompensiert werden, wurde ein stabiler von der Richtung unabhängiger primärer Strom, der der Leitfähigkeit des gegebenen Ions im Glas gegebener Zusammensetzung entsprach, beobachtet. Es wurde die Abwesenheit der Bildung einer schlechtleitenden Schicht und einer Polarisationserscheinung im Glas festgestellt. Gleichzeitig wurde der Einfluss einer Oberflächenleitfähigkeit ausgeschlossen und die Abwesenheit eines Zeiteinflusses der Erhitzungs- und der Stromleitungsdauer auf die Leitfähigkeit konstatiert. Es wurde auch keine Leitfähigkeitshysteresis mit der Temperatur beobachtet. Die spezifische Leitfähigkeit änderte sich nicht beim Übergang von einer Probe zur anderen (derselben Zusammensetzung) und war nach 8 Monaten reproduzierbar. Dabei schwankten die gemessenen Zahlenwerte der spezifischen Leitfähigkeit durchschnittlich in den Grenzen $< 15\%$.

2. Bei Berührung der Gläser mit reinem Quecksilber wurden auf denselben Oberflächenerscheinungen bemerkt, die, unserer Meinung nach, durch die Flüchtigkeit des B_2O_3 hervorgerufen waren.

3. Es wurden Messungen der spezifischen Leitfähigkeit chemisch gleichartiger Gläser von bestimmter Zusammensetzung des Systems $B_2O_3+Na_2O$ durchgeführt, wobei der Natriumoxydgehalt in den Grenzen von 0·01 bis 32% geändert wurde.

4. Für die untersuchten Gläser bestätigte sich die bekannte Abhängigkeit des ersten Leitfähigkeitslogarithmus von der Temperatur laut der Formel

$$\log k = -\frac{A}{T} + B.$$

5. Die Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit wiesen auf ein langsames Zunehmen letzterer mit Zunahme der Natriumkonzentration bis zu einer gewissen Grenze hin, nach welcher bei weiteren Natriumzusätzen ein Kurvenknick der Leitfähigkeit und ein plötzliches scharfes Ansteigen derselben beobachtet wurde.

6. Das Gebiet des Kurvenknickes der Leitfähigkeit stimmt mit der Kristallisierbarkeitsgrenze der Gläser gegebenen Systems überein.

7. Ein Vergleich der erhaltenen Leitfähigkeitsergebnisse mit der Zähigkeit und der Kristallisierbarkeit der Gläser führt zu der Annahme, dass sich im Glas Ionenzellen befinden, die durch überschüssiges Boranhydrid getrennt sind. Der entscheidende Einfluss auf die äquivalente Leitfähigkeit vor dem Knick ist wahrscheinlich auf die Zähigkeit der umgebenden Substanz zurückzuführen, während nach dem Knick der Anstieg der Zunahme der eintretenden nichtsolvatisierten Natriumionen zuzuschreiben ist.

Bücherschau.

Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie, von W. N. Ipatiew, unter Mitwirkung von N. Orlow und A. Petrow. VI + 91 Seiten. Preis kart. M. 6.60. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.

Die Verwendung des Aluminiumoxyds als Katalysator bei organischen Reaktionen ist seit langem bekannt. Als Beispiel seien katalytische Dehydratationen, d. h. Wasserentziehung bei Alkohol und Äthern, Säuren, iso- und metamere Umlagerungen, Kondensationsreaktionen mit und ohne Wasserabspaltung genannt, ebenso die Eigenschaft des Aluminiumoxyds in Kombination mit Hydrierungskatalysatoren erniedrigend auf die Temperatur bei der Hydrierung zu wirken. Im technischen Grossbetriebe findet Aluminiumoxyd weitgehende Anwendung (Äthylenanlagen, Äthergewinnung, Kautschuksynthese, hydrierender Crack-Prozess, Bergius- und Franz Fischer-Verfahren, Ammoniaksynthese und andere). Die vorliegende Schrift gibt eine Übersicht über die genannten einzelnen, prinzipiellen Reaktionen und den Eingriff des Aluminiumoxyds in das organische Molekül, soweit sich darüber überhaupt etwas aussagen lässt. Der Verfasser stellt dabei seinen eigenen Anteil an den Arbeiten über die katalytischen Eigenschaften des Aluminiumoxyds fest und versucht, seine Befunde mit den neueren Anschauungen über die Katalyse in Übereinstimmung zu bringen. *v. Deines.*

Reduktionstabellen für Heizwerte und Volumen von Gasen, von K. Ludwig. R. Oldenburg, München 1928.

Den Gaswärmewirtschaftlern wird diese Tabelle, die in dritter Auflage erscheint, von gutem Nutzen sein. Die im Anhang gegebenen Daten über Heizwerte, Flammentemperaturen, Verbrennungsprodukte, Luftbedarf, Explosionsbereiche und Explosionstemperaturen der Gase vervollständigen den Inhalt dieses Heftes.
v. Deines.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Abderhalden. Abt. I. Chemische Methoden. Teil II, zweite Hälfte, Heft 5, Halogenieren, von Hugo Bauer. Urban & Schwarzenberg, Frankfurt a. M., Berlin und Wien 1929. Geh. M. 14.—.

Bei der Bedeutung, die die organischen Halogenverbindungen als Zwischenprodukte für den Aufbau natürlicher Stoffe und für die mit ihnen in naher Beziehung stehenden Körper haben und der Rolle solcher Verbindungen in der Medikamentenkunde — als Schlafmittel, Narkotika und Desinfektionsmittel — und bei dem Wert, den sie für die Konstitutionsaufklärung, Festlegung und Bestimmung ungesättigter Bindungen besitzen, ist eine Zusammenstellung über das Halogenieren von prinzipiellem Wert, zumal nicht nur die Methodik der Halogenierung, sondern insbesondere das Verhalten der einzelnen Körperklassen bei der Halogenierung behandelt wird. Die recht gute, den Lassar-Cohn in gewissem Sinne erweiternde Zusammenstellung ist recht übersichtlich angeordnet. *v. Deines.*

Autorenregister von Band 150.

Bell, Über die Löslichkeit des Wassers in Benzollösungen von Säuren 20.

Le Blanc und Quenstädt, Auflösungsversuche an *NaCl*—*AgCl*-Mischkristallen in Pyridin sowie Kristallanalysen dieser Mischkristalle mittels Röntgenstrahlen 321.

Burstein, Frumkin und Lawrowskaja, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. IV. Über die Adsorption von Säuren durch entgaste und durch wasserstoffgesättigte Kohle 421.

Cohen, Die Metastabilität der Materie und unsere sogenannten physikalisch-chemischen Konstanten 418.

Deutsch, Versuch zur Erklärung der Gelerscheinungen als Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Viscositätsanomalien 161.

Dubinin, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXII. Die Orientierung der Adsorptionsreihen in ihrer Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen der Zuckerkohle 145.

Erbacher und Philipp, Über die Trennung von Elementen bei gewichtslosen Mengen 214.

Erdey-Grúz und Volmer, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung 203.

Heymann und Boye, Die Adsorption in Lösungen im Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. I. 219.

Holluta und Mutschin, Die Kinetik der Permanganatreduktion durch Formaldehyd in neutraler Lösung 381.

Jung und Ziegler, Dampfdrucke und Konstitution des Dampfes von Quecksilber-1-bromid 139.

Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. I. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes 37.

— und Derksen, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. IV. Verkleisterung der Stärke und Mercerisierung der Cellulose 81.

— — Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VI. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärkepräparate beim Trocknen 100.

— und van Itallie, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. V. Alle Stärkearten haben das gleiche Retrogradationsspektrum 90.

— und Rientsma, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. II. Die Stärke-Modifikation mit *V*-Spektrum (Verkleisterungsspektrum) ist bei höherer Temperatur die Gleichgewichtsform, bei niedriger Temperatur ist es die Modifikation mit *B*-Spektrum (Retrogradationsspektrum) 60.

— — Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. III. Erster und zweiter Grad der Verkleisterung 67.

Kosakewitsch und Ismailow, Adsorptionsbeeinflussung, Aktivität und Solvation in Salzlösungen 295.

— und N. S. Kosakewitsch, Über die Kapillaraktivität organischer Substanzen in wässerigen Salzlösungen 370.

KRÜGER und GRUNSKY, Über die Diffusion von Stoffen, die Abweichungen vom FICKschen Gesetz zeigen 115.

KRUSTINSONS, Einfluß der Korngröße auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe. Rotes Quecksiberoxyd. Doppelspat 310.

LANGE und MONHEIM, Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie 177.

— — Verdünnungswärmen bzw. Lösungswärmen von KNO_3, KCl, RbF und $CaSO_4$ in grosser Verdünnung 349.

MAGNUS, GIEBENHAIN und VELDE, Calorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen. Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle 285.

SCHILOW †, SCHATUNOWSKAJA und TSCHMUTOW, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI. Studien über Kohleoberflächenoxyde 31.

SCHNURMANN, Untersuchung der Leitfähigkeit des röntgenbestrahlten Wassers 110.

SCHTSCHUKAREW und MÜLLER, Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern. System $B_2O_3 + NaN_2O$ 439.

SIGNER, Über hochpolymere Verbindungen. XLIII. Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide 257.

STRANSKI und MUTAFTSCHIEW, Über die Auskristallisierung von $NaBr$ aus übersättigten Lösungen 135.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. 476.

ADAM, The Physics and Chemistry of Surfaces 173.

BORN und JORDAN, Elementare Quantenmechanik 318.

BRÜCKNER, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie. 172.

BRUHAT, Traité de Polarimetrie 175.

CONDON and MORSE, Quantum Mechanics 319.

CORSE, Bearing Metals and Bearings (Lagermetalle und Schmiermittel) 170.

DAVIES, The Conductivity of Solutions and the Modern Dissociation Theory 171.

EITEL, Veröffentlichungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem 169.

FEIGL, Theorie und Erfahrung in der Physik. Band 58 von Wissen und Wirken 170.

HALPERN und THIRRING, Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie 319.

HOEPFNER, Untersuchungen über die Viscosität bituminöser Stoffe und deren gesetzmässige Zusammenhänge 320.

IPATIEW, Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von ORLOW und PETROW 476.

Jahrbuch des Forschungsinstituts der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (A.E.G,) 172.

KNESER, Der aktive Stickstoff 170.

KÖRBER, Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf 169.

LIND, The chemical effects of α-particles and electrons 317.

LUDWIG, Reduktionstabellen für Heizwerte und Volumen von Gasen 476.

LUNDEGÅRDH, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrikulturchemische und mineralogische Aufgaben 175.

PIRANI, Elektrothermie, die elektrische Erzeugung und technische Verwendung hoher Temperaturen. Vorträge 171.

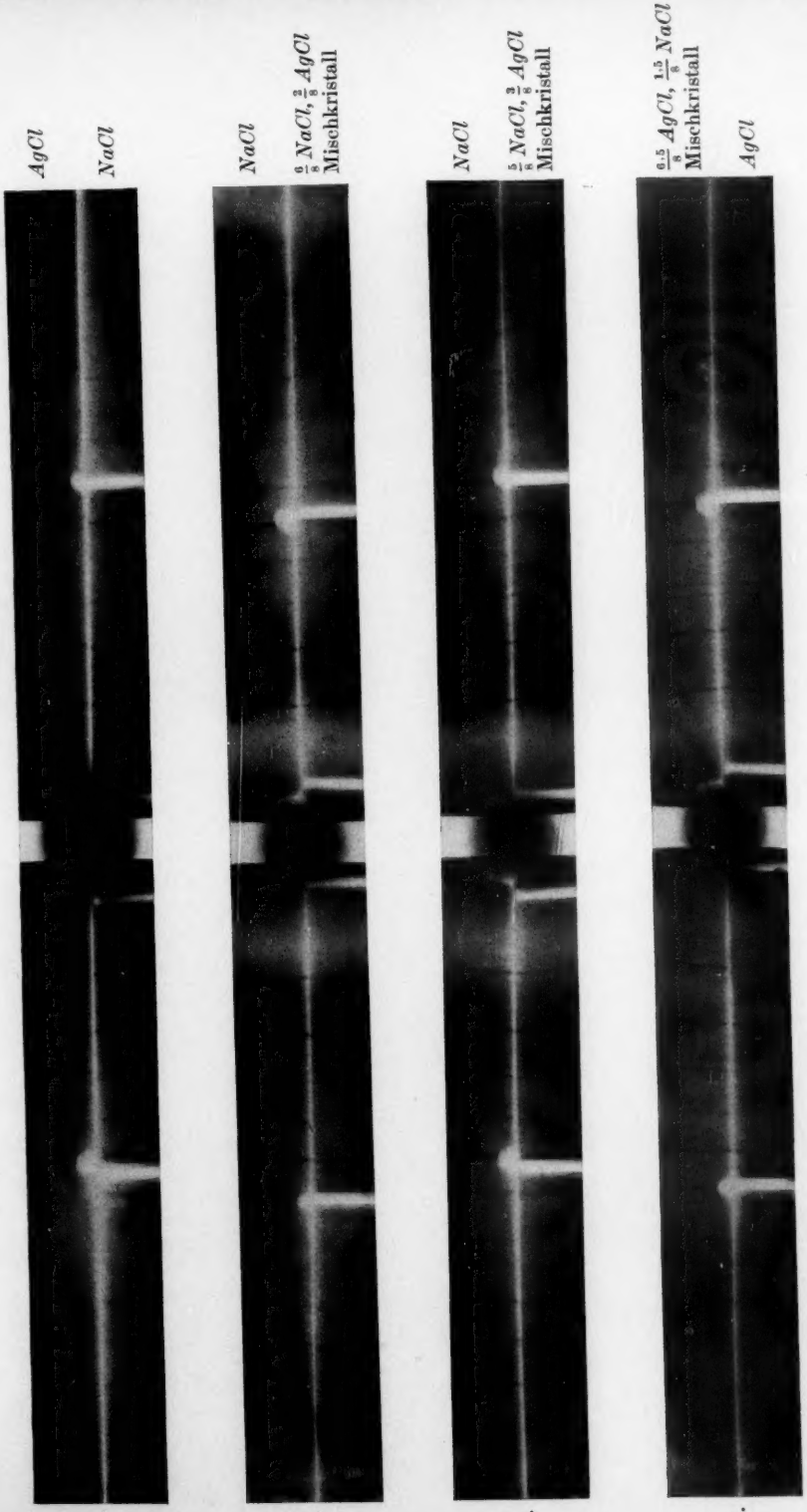
SAUERWALD, Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle 174.

STUMPER, Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung 169.

TOLMAN, Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry 317

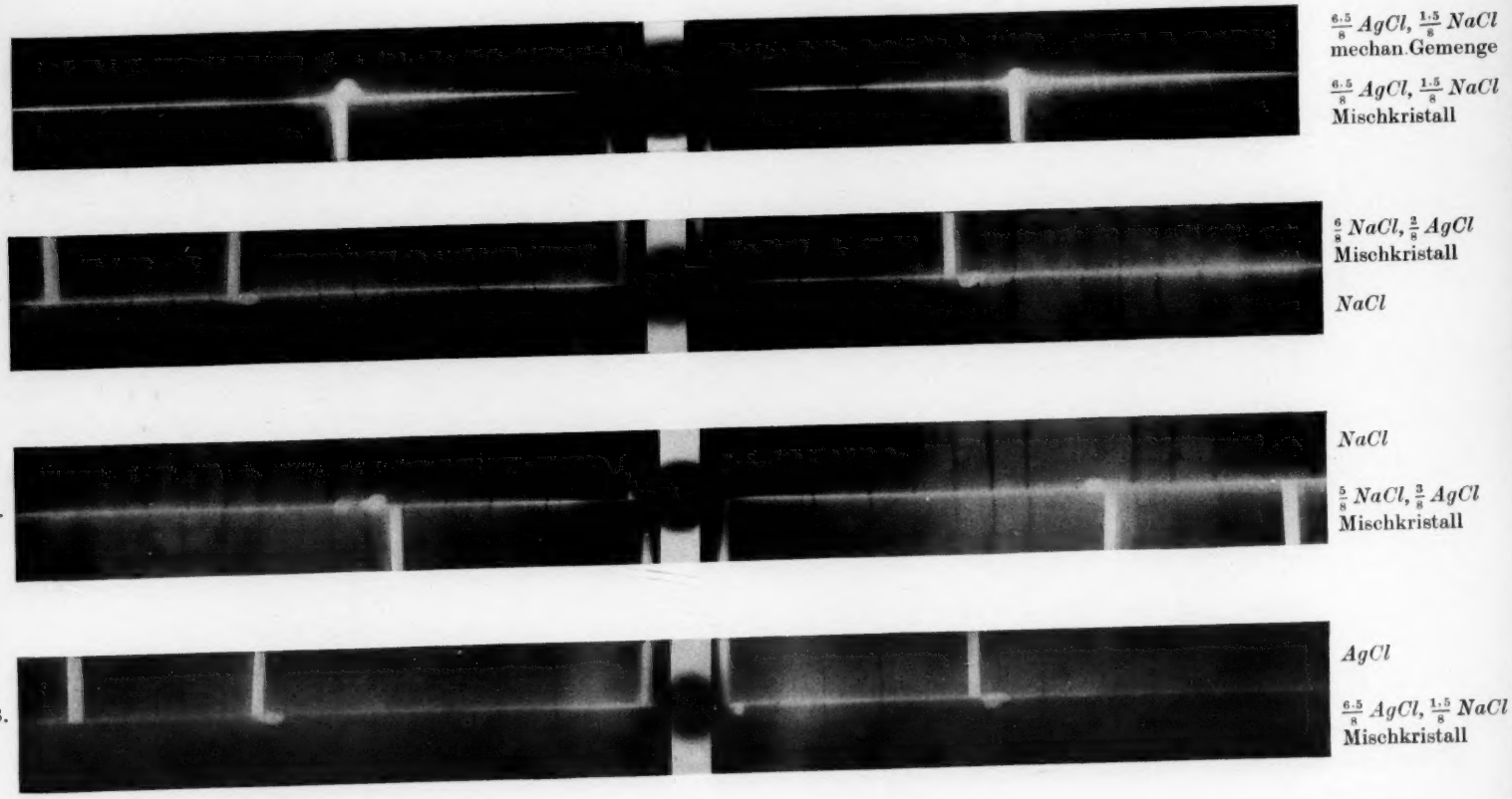
TUROW, Wörterbuch der Chemie. 1. Teil Englisch-Deutsch 176.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.



Le Blanc und Quenstädt — Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

UNIV. OF MICH.



Le Blanc und Quenstädt

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

UNIV. OF MICH.